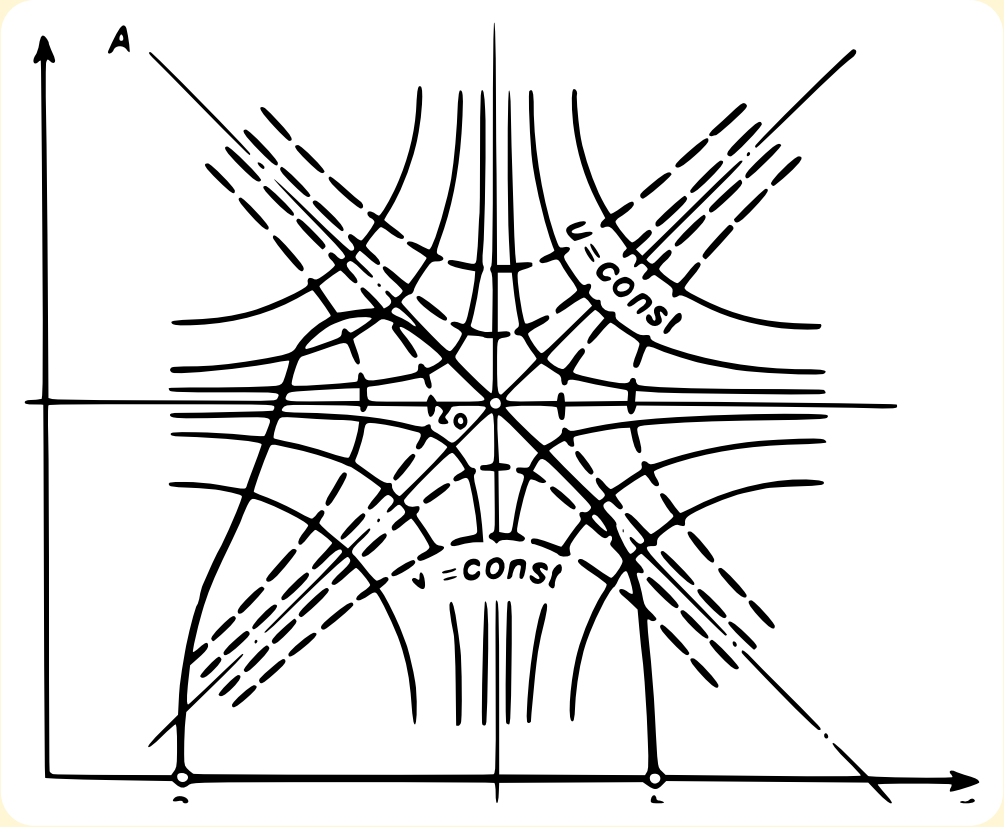
M. Léontovitch

INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE PHYSIQUE STATISTIQUE



Éditions Mir Moscou

М. А. ЛЕОНТОВИЧ

ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ИЗДАТЕЛЬСТВО « НАУКА »
МОСКВА

M. LÉONTOVITCH

INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE

PHYSIQUE STATISTIQUE

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe
par SERGUEÏ MEDVÊDEV

На французском языке

© Издательство «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, 1983
© traduction française, Editions Mir, 1986

NOTES DU RÉDACTEUR

Les deux livres de l'académicien M. A. Léontovitch (1903-1981): « Introduction à la thermodynamique » et « Physique statistique », que nous présentons à l'attention du lecteur, ont été rédigés d'après les notes d'un cours enseigné par l'auteur aux étudiants de la faculté de physique de l'Université de Moscou, ainsi qu'aux étudiants de l'Institut d'ingénieurs physiciens de Moscou. M. A. Léontovitch fut un disciple, puis le plus proche collaborateur de l'académicien L. I. Mandelstam (1879-1944). Il s'imprégna de l'esprit critique dont son maître faisait preuve dans l'analyse des phénomènes physiques. Les cours de physique statistique, de thermodynamique, ainsi que d'autres branches de la Physique théorique (optique physique, électrodynamique), conçus par Léontovitch, se caractérisaient tant par la concision que par une approche originale et la profondeur des idées. C'est précisément ce qui plaisait aux étudiants (et pas seulement aux étudiants).

Dans les années trente, Léontovitch enseignait la physique statistique; vers 1935, son cours parut sous forme lithographique. Pour la première fois en U.R.S.S. on y trouve un exposé clair et profondément original de la mécanique statistique de Gibbs. Léontovitch y adopte, en gros, la méthode d'Einstein (qui développa la mécanique statistique indépendamment de Gibbs) afin de mieux mettre en évidence la signification de la distribution canonique qui est la distribution la plus importante en mécanique statistique, puisqu'elle dé-

crit le comportement statistique des systèmes associés à un thermostat.

Vers la fin de 1939, le cours de physique statistique de Léontovitch devait être imprimé, mais à cause de la guerre le livre ne parut qu'en 1944. Il ne fut jamais réédité, mais des physiciens soviétiques appartenant à différentes générations et qui devinrent, par la suite, des savants éminents, tirèrent le plus grand parti de son cours et de ce livre.

En 1939-1940, M. A. Léontovitch commença à enseigner un cours de thermodynamique, d'abord à l'Université de Moscou, ensuite à l'Institut des ingénieurs physiciens de Moscou. L'auteur lui-même indique que son livre « Introduction à la thermodynamique » constitue une rédaction élargie de son cours de thermodynamique. Une première édition de ce livre parut en 1950 et une seconde, en 1951. L'exposé de la thermodynamique est conforme, pour l'essentiel, au schéma donné par Carathéodory, mais Léontovitch en simplifia granpement l'appareil mathématique sans pour autant porter atteinte à la rigueur de l'exposé. Le principe de Carathéodory n'est pas envisagé comme un principe indépendant, et Léontovitch le déduit de l'impossibilité de réaliser un « perpetuum mobile » de seconde espèce.

La principale particularité du cours de thermodynamique de Léontovitch consiste en la manière extrêmement nette de l'auteur de définir la notion d'entropie et celle d'énergie libre des *états hors d'équilibre*. L'élaboration de ces problèmes est l'œuvre de Léontovitch lui-même. Les définitions usuelles de l'entropie et de l'énergie libre se rapportent uniquement aux états d'équilibre. Or, on utilise aussi ces notions, sans réfléchir à leur sens, et sans aucune justification, dans le cas des états hors d'équilibre. Ce n'est que lorsque ces notions sont nettement définies, et qu'on a appris à connaître leurs propriétés, que les théorèmes de la thermodynamique s'appliquant, par exemple, aux conditions d'équilibre des systèmes thermodynamiques, prennent toute leur signification, ce qui permet d'éviter tout malentendu. C'est à cette tâche que s'est attelé M. Léontovitch. En se fondant sur les définitions de ces notions, appliquées aux cas d'états hors d'équilibre, il donne, dans sa « Physique statistique », une démonstration rigoureuse et une formulation exacte du principe de Boltzmann dont il précise les limites de validité.

Dans la « Physique statistique », M. Léontovitch s'attache à analyser la diffusion moléculaire de la lumière (suivant Rayleigh) à proximité du point critique. L'approche utilisée pour traiter ce problème et d'autres problèmes analogues, a été élaborée par l'auteur.

On pourrait citer de nombreux exemples de problèmes posés et résolus par M. Léontovitch, mais le lecteur attentif discernera lui-même les aspects originaux de ce livre.

Notons que M. Léontovitch insistait sur le fait que la division de la thermodynamique en une partie phénoménologique et une partie statistique ne saurait être justifiée ni par des considérations de principe, ni par leurs domaines d'application. Voilà pourquoi les Editions « Mir » publient ensemble les deux parties, comme se proposait de le faire, il y a quinze ans, l'auteur lui-même. M. Léontovitch aurait certainement complété et quelque peu remanié le manuscrit, et bien qu'il ne l'ait pas fait, ses livres n'ont rien perdu de leur actualité, puisque ce qui importe le plus, c'est l'exposé des fondements physiques de la thermodynamique dans ses parties phénoménologique et statistique. Or ces fondements n'ont pas subi, depuis, de modifications essentielles.

Lorsque le lecteur se mettra à l'étude de la thermodynamique, il devra noter que, dès le début, i.e. dans l'exposé de la thermodynamique phénoménologique, Léontovitch considère les grandeurs et les relations de la thermodynamique comme le fait la physique statistique, au lieu d'en donner une description phénoménologique traditionnelle qui néglige complètement les fluctuations. On évite ainsi d'arriver à des conclusions erronées dans l'étude de phénomènes tels que le frottement sec, l'aimantation des ferromagnétiques (avec hystérésis) ou la déformation plastique. Lorsque ces processus évoluent lentement, ils paraissent le faire de façon quasi statique et semblent pouvoir être assimilés à des transformations d'équilibre ; mais cette approche s'avère erronée dès qu'on fait appel à l'interprétation des notions d'équilibre et de transformation quasi statique données par la physique statistique. Il est absolument faux de s'imaginer que ces phénomènes infirment l'assertion selon laquelle les transformations quasi statiques sont réversibles. Il importe donc d'attacher une grande valeur aux définitions qu'en donne Léontovitch.

Le rédacteur a apporté plusieurs modifications au manuscrit, à savoir :

1. Correction des fautes d'impression relevées dans les éditions antérieures ; certains passages erronés ou dépassés (ceci concerne surtout les solutions des problèmes) ont été rectifiés. Les parties du texte introduites par le rédacteur sont placées entre crochets.

2. Introduction de notes (placées entre crochets) servant à expliquer certains passages, sans toutefois déborder le cadre de l'ouvrage.

3. Quelques rectifications d'ordre stylistique jugées utiles ont été apportées, tout en veillant à ne pas dénaturer la pensée de l'auteur.

4. La bibliographie a été complétée par des titres récents, car certains livres auxquels se réfère l'auteur sont devenus obsolètes.

5. Certaines notations ont été modifiées pour des raisons techniques. La terminologie et les unités de mesure ont été mises à jour.

D. Sivoukhine

AVANT-PROPOS DE L'AUTEUR À L'« INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE »

Ce livre constitue le développement du cours de thermodynamique que l'auteur a enseigné pendant de nombreuses années aux étudiants de la faculté de Physique de l'Université de Moscou. Le lecteur y trouvera un exposé des principes de la thermodynamique et de leurs applications dans différents domaines de la Physique. La thermodynamique statistique est exposée dans la seconde partie de ce livre. Ainsi, ce cours doit non seulement initier le lecteur aux applications de la thermodynamique, mais aussi servir d'introduction à l'étude de la physique statistique.

De nos jours, la division en thermodynamique phénoménologique et thermodynamique statistique ne saurait être justifiée ni par des considérations de principe, ni par les différences de leurs domaines d'application. Néanmoins, il est fort difficile d'enseigner la thermodynamique sans procéder à cette division qui facilite, entre autre, l'élaboration des plans d'étude, etc. C'est uniquement pour cette raison que le présent cours n'envisage que la thermodynamique phénoménologique ; l'auteur s'est cependant efforcé d'exposer le contenu de ce cours de telle façon, qu'il conduise naturellement le lecteur à la nécessité d'étudier la statistique. Dans les cas qu'il juge particulièrement importants, l'auteur indique la signification que prennent les notions et les assertions de la thermodynamique en physique statistique.

Ce sont ces conceptions qui déterminèrent l'ordre de l'exposé du contenu de ce cours. L'auteur y accorde une attention particulière aux assertions concernant l'équilibre thermodynamique. Il nous semble opportun d'introduire, déjà en thermodynamique phénoménologique, la division des paramètres caractérisant l'état d'un système en paramètres intérieurs et en paramètres extérieurs, division qui n'apparaît généralement qu'en physique statistique. La démonstration

adoptée pour établir l'équation fondamentale de la thermodynamique des transformations réversibles fait ressortir un fait essentiel — l'existence d'un facteur intégrant pour la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système, et permet aussi d'éviter l'application du théorème de Carathéodory sur les formes de Pfaff à n variables (dont la démonstration nécessite une formation mathématique poussée). Dans l'exposé des assertions thermodynamiques relatives aux transformations irréversibles, nous accordons une place importante à l'extension des fonctions thermodynamiques aux cas d'états hors d'équilibre.

Ce cours a pour objet principal d'apprendre à appliquer les méthodes de la thermodynamique à l'étude de problèmes de physique concrets. Les domaines d'application concernent, dans la mesure du possible, tous les domaines de la physique. Les restrictions de volume de ce cours ne permettent pas d'exposer, dans une mesure suffisante, les applications de la thermodynamique aux problèmes de chimie physique. Nombre d'applications sont données sous forme de problèmes.

L'auteur suppose que le lecteur connaît déjà les grandes lignes de la thermodynamique, telles qu'elles sont exposées dans les cours de physique générale. La formation mathématique exigée correspond au cours de mathématiques générales. Certains théorèmes concernant les équations aux différentielles totales sont accompagnés d'une référence aux manuels, dans lesquels on peut en trouver la démonstration.

Je tiens à remercier l'assistant V. I. Kogan qui a participé avec diligence à la sélection et à la résolution des problèmes.

* * *

Dans la seconde édition, un grand nombre d'erreurs contenues dans le texte et dans les problèmes et qui m'ont été signalées par les lecteurs a été corrigé. Malgré quelques additions, le livre garde ses traits originaux, ceux d'un cours enseigné à un auditoire d'étudiants.

AVANT-PROPOS DE L'AUTEUR À LA « PHYSIQUE STATISTIQUE »

Ce livre est consacré à l'exposé des principes essentiels de la physique statistique et à leurs applications à des problèmes de physique. Pour l'essentiel, il concerne la thermodynamique statistique tant classique que quantique. Dans le dernier chapitre, quelques questions de cinétique sont esquissées.

La partie du texte donnée en caractères courants est consacrée aux principaux aspects du cours que l'auteur exposa pendant plusieurs années à l'Université de Moscou. L'auteur estime que l'ordre dans lequel sont exposées les matières est logique. Au début, on trouve un exposé des considérations générales qui conduisent à l'élaboration de la principale méthode de la thermodynamique statistique — la distribution canonique, qui sert de base à toutes les questions dont traitent les statistiques classique et quantique. On suppose que le lecteur connaît déjà les conceptions de base et les résultats de la théorie cinétique des gaz, ne serait-ce que dans la forme la plus élémentaire. On suppose, bien entendu, que le lecteur connaît aussi les fondements de la mécanique et de la thermodynamique. Pour pouvoir s'assimiler la statistique quantique, il faut connaître encore les fondements de la mécanique quantique. Le texte traitant de questions dont l'étude exige des connaissances approfondies de l'appareil mathématique de la mécanique quantique est présenté en petits caractères.

Les parties du texte imprimées en petits caractères sont consacrées à des démonstrations plus ardues servant à compléter le texte principal, ainsi qu'à des questions particulières dont le choix relevait des intérêts subjectifs de l'auteur.

Dans tout l'exposé l'auteur s'est efforcé de donner une vue claire de la logique des développements physiques. Dans les cas où il ne

pouvait ou ne voulait pas tirer de conclusions qu'il aurait jugées satisfaisantes, il préférait indiquer clairement que la conclusion satisfaisante manquait ; lorsqu'une preuve lui semblait insuffisamment rigoureuse, il renvoyait le lecteur à la source. En toute occasion, l'auteur donne la préférence à des conclusions justifiées même s'il fallait avoir recours pour cela à un appareil mathématique plus compliqué (c'est le cas de la statistique de Fermi).

Quant aux preuves, la rigueur mathématique laisse à désirer, mais l'auteur espère qu'un lecteur bon mathématicien saura trouver lui-même, en cas de besoin, des démonstrations plus rigoureuses *).

*) A ce point de vue, on peut recommander au lecteur le livre de Khintchine A. Y., *Fondements mathématiques de la mécanique statistique*, M., Gostekhizdat, 1943 (en russe). [Voir également Khintchine A. Y., *Fondements mathématiques de la statistique quantique*, M., L., Gostekhizdat, 1951 ; Khintchine A. Y., *Sur l'appareil analytique de la statistique physique*: *Travaux de l'institut mathématique Steklov*, M., L., Editions de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S., 1950.]

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE

AVANT-PROPOS

La thermodynamique est la partie de la physique théorique qui est essentiellement consacrée à l'étude des propriétés générales des systèmes physiques à l'équilibre ainsi que des lois générales qui se manifestent lors de l'établissement de l'équilibre.

On peut diviser la thermodynamique en thermodynamique *phénoménologique* et en thermodynamique *statistique*. La thermodynamique phénoménologique, qui est exposée dans la première partie de ce livre, concerne les principes qui peuvent être énoncés et appliqués sans faire intervenir de façon explicite la structure moléculaire intérieure ou le mécanisme des processus moléculaires évoluant dans les corps étudiés. Cette partie de la thérmodynamique se fonde snr plusieurs principes établis par l'expérience et utilise les données relatives aux propriétés des corps. La thermodynamique statistique utilise explicitement, dès le début, des conceptions bien déterminées sur la structure moléculaire (ou atomique) des corps. Elle se voit obligée de metre en œuvre les méthodes de la statistique et l'appareil mathématique de la théorie des probabilités. On doit remarquer que dans l'état actuel de la science, cette division en thermodynamique phénoménologique et en thermodynamique statistique est conventionnelle et résulte plutôt de considérations pédagogiques que de raisonnements logiques.

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPALES NOTIONS ET PROPOSITIONS DE LA THERMODYNAMIQUE

§ 1. Etat d'un système physique et grandeurs qui le caractérisent

Chaque fois que l'on envisage des questions liées à l'évolution des transformations dans les systèmes physiques (des corps physiques), notamment des questions relatives à l'équilibre dans un système, on doit préciser de quel système concret il s'agit, ce qui suppose qu'on l'aura préalablement délimité des corps environnants. On doit caractériser l'état du système considéré et les conditions extérieures dans lesquelles il se trouve.

Pour illustrer cette proposition, considérons un exemple simple. Soit un gaz contenu dans un récipient. Le système qui nous intéresse est le gaz composé de molécules ; le gaz interagit avec les parois du récipient. Dans ce cas, on peut caractériser les corps extérieurs avec lesquels interagissent les molécules du gaz par la position des parois du récipient. Le volume de ce dernier dépend de la position de ses parois. Les grandeurs qui caractérisent la *position des corps extérieurs* avec lesquels interagit le système étudié sont appelées *paramètres extérieurs* du système.

L'état du gaz lui-même dépend, en fin de compte, des positions et des vitesses de toutes les molécules du gaz ; toutes les grandeurs qui en dépendent déterminent l'*état interne du système* ; on les appellera *paramètres intérieurs* du système. Ainsi, par exemple, la pression que le gaz exerce sur une certaine portion de la paroi du récipient est une fonction des coordonnées et des vitesses des molécules du gaz, ainsi que de la position de la paroi (la paroi est le corps extérieur), puisque les forces d'interaction des molécules du gaz et des parois en dépendent. Par conséquent, la pression sera considérée comme un paramètre intérieur du système.

Pour un système quelconque on utilisera les définitions suivantes.

On appelle *paramètres extérieurs* du système toutes les grandeurs ou les fonctions de celles-ci déterminant les positions des corps extérieurs, i.e. les fonctions des coordonnées généralisées des corps extérieurs interagissant avec le système considéré (mais indépendants des positions et des vitesses des molécules du système).

On appelle *paramètres intérieurs* du système toutes les fonctions des coordonnées et des vitesses des molécules appartenant au système ainsi que des coordonnées des corps extérieurs *).

Pour caractériser les conditions dans lesquelles se trouve le système considéré, on doit encore fixer sa *température*. On trouvera au § 7 une analyse détaillée de cette notion fondamentale.

Illustrons ces définitions par des exemples.

Gaz soumis à l'action du champ de pesanteur. L'état du gaz dépend non seulement de la position et de la température des parois du récipient, mais encore de la force de pesanteur; celle-ci est un paramètre extérieur puisqu'elle dépend de la position des corps extérieurs créant le champ de pesanteur.

Gaz soumis à l'action d'un champ électrique. L'intensité du champ électrique est un paramètre extérieur puisque, en électrostatique, elle est déterminée par la position des charges générant le champ et ne faisant pas partie du système considéré. L'état électrique du gaz, i.e. sa polarisation, est un paramètre intérieur puisqu'elle dépend de la position des charges dans les molécules du gaz.

§ 2. Travail effectué par le système

La notion de *travail* effectué par un système lors d'un changement de son état joue un rôle important dans les démonstrations de la thermodynamique.

Chaque fois qu'il sera question de travail fourni par le système à des corps extérieurs, il s'agira du travail produit par les forces qu'exerce le système considéré sur les corps extérieurs. Le système fournit ce travail lors d'un déplacement déterminé de ces corps. Il s'ensuit que le système ne fournit un travail non nul que lorsque les corps extérieurs se déplacent, autrement dit lorsque les paramètres extérieurs dont dépend l'état du système varient.

On notera qu'il sera toujours question du travail fourni par le système. Le travail reçu par le système sera de la même valeur absolue mais de signe contraire. [Cela ne résulte pas de l'égalité de l'action et de la réaction puisque, par définition, le travail est égal au produit de la force par le déplacement dans le sens de celle-ci. Il

*) Cette définition ne concerne que les cas les plus simples lorsqu'on peut négliger le rayonnement (i.e. le champ électromagnétique) qui existe dans le système. Dans le cas général, on doit faire figurer, parmi les paramètres intérieurs, les grandeurs caractérisant le champ contenu dans le système (cf. §§ 25, 26). [D'autre part, ici, ainsi qu'ultérieurement, on attribue un sens conventionnel au terme « molécule »: ce peut être n'importe quelle microparticule (atome, électron, etc.) appartenant au système. Tous les paramètres sont définis ici dans le cadre de la physique classique. Il ne sera fait mention des états des systèmes quantiques qu'au § 35 de la deuxième partie de ce livre. Il faut encore remarquer qu'en thermodynamique la notion de paramètre est toujours entendue dans le sens macroscopique.]

faut donc que les déplacements à la frontière du système soient égaux aux déplacements des corps extérieurs. Dans tout ce qui suit on supposera qu'il en est bien ainsi.]

Donnons les différentes expressions du travail fourni par le système dans plusieurs cas particuliers.

Ecrivons d'abord les expressions du travail fourni par un gaz ou un liquide dans un récipient susceptible de changer de forme et de volume, par exemple un gaz contenu dans un cylindre à piston. La force appliquée à l'élément de surface $d\sigma$ de la paroi du récipient est égale à $p\ d\sigma$ (où p est la pression du gaz ou du liquide au point où on définit $d\sigma$). Cette force est dirigée suivant la normale extérieure à $d\sigma$. Lorsque l'élément de surface $d\sigma$ se déplace d'une distance élémentaire dn le long de la normale extérieure, le travail est égal à $p\ dn\ d\sigma$ et le travail fourni par le système est

$$dW = \int p\, dn\, d\sigma, \tag{1.1}$$

où l'intégration est étendue à toute la surface du récipient et le déplacement dn est une fonction du point sur cette surface.

Dans le cas où l'équilibre mécanique est instauré dans le système considéré (en l'absence du champ de pesanteur ou de tout autre champ extérieur), la pression est la même en tous ses points, de sorte qu'on peut faire sortir p de sous le signe d'intégration, i.e.

$$dW = p \int dn\, d\sigma.$$

Or l'intégrale $\int dn\ d\sigma$ est égale à la variation de volume que subit le système lors de la transformation envisagée. Dans ce cas on aura donc

$$dW = p\ dV. \tag{1.2}$$

Il importe de noter que le travail n'est différent de zéro que *si les corps extérieurs se déplacent*. Il s'ensuit que lors de la dilatation d'un gaz dans le vide, le travail est nul. Ce résultat découle directement de la formule (1.1) puisque lors d'une dilatation dans le vide la pression est nulle aux frontières du gaz et par suite l'intégrale figurant dans (1.1) est égale à zéro.

Pour établir la formule (1.1) on a considéré un gaz ou un liquide contenu dans un récipient à parois mobiles. Or il n'est pas du tout nécessaire que ce récipient soit en une substance solide. On peut fort bien délimiter en pensée une certaine partie de gaz ou de liquide et l'identifier au système étudié, tout le fluide environnant constituant les corps extérieurs. Le rôle de parois sera alors assumé par la frontière entre ces deux parties de gaz et on pourra appliquer à ce cas les formules (1.1) et (1.2).

Lorsqu'on ne pourra pas ramener les forces s'exerçant sur les parois à une pression normale, comme c'est le cas par exemple de la déformation d'un corps solide, l'expression du travail sera plus compliquée. Dans le cas d'une déformation homogène d'un corps de volume V, on introduira les contraintes normales et tangentielles σ_x, σ_y, σ_z, τ_x, τ_y, τ_z et l'expression du travail sera de la forme

$$dW = -V\{\sigma_x d\varepsilon_x + \sigma_y d\varepsilon_y + \sigma_z d\varepsilon_z + \tau_x d\gamma_x + \tau_y d\gamma_y + \tau_z d\gamma_z\}, \quad (1.3)$$

où ε_x, ε_y, ε_z, γ_x, γ_y, γ_z sont les extensions et les déplacements suivant les axes de coordonnées. Dans (1.3) les trois premiers termes représentent le travail d'extension et les trois autres le travail de déplacements.

Evaluons le travail fourni lorsqu'on fait varier le champ électrique régnant dans un diélectrique. Dans ce cas, le système étudié est un espace occupé par le diélectrique. La variation du champ électrique dans le diélectrique résulte du déplacement des charges créant le champ. On démontre en électrostatique que le travail par unité de volume du diélectrique est

$$dW = -\frac{1}{4\pi}\{E_x\, dD_x + E_y\, dD_y + E_z\, dD_z\}, \quad (1.4)$$

où E_x, E_y, E_z sont les composantes du champ électrique et D_x, D_y, D_z les composantes de l'induction électrique. Le signe moins provient de ce qu'on écrit le travail fourni par le système et non pas le travail reçu par le système.

De même le travail par unité de volume fourni par un corps dont on fait varier l'état magnétique est donné par la formule

$$dW = -\frac{1}{4\pi}\{H_x\, dB_x + H_y\, dB_y + H_z\, dB_z\}, \quad (1.5)$$

où H est le champ magnétique et B l'induction magnétique.

Pour écrire l'expression du travail fourni par un système dans le cas général, dénotons les paramètres extérieurs du système par a_1, a_2, a_3, ... (coordonnées généralisées des corps extérieurs selon Lagrange), et par A_1, A_2, A_3, ... les forces généralisés relatives à ces paramètres extérieurs. Ces forces s'exercent sur les corps extérieurs et résultent de l'interaction de ces corps avec le système considéré. En appliquant une formule bien connue de la mécanique, on a

$$dW = \sum A_i\, da_i. \quad (1.6)$$

Dans le cas général, les forces généralisées A_i dépendent des paramètres extérieurs a_1, ..., a_n, ... (ainsi que de leurs dérivées par rapport au temps), de la température et de l'état interne du corps. Dans les exemples, les paramètres extérieurs et les forces généralisées sont :

pour les gaz

$$a_1 = V, \quad A_1 = p; \tag{1.7}$$

pour le travail de déformation d'un corps solide

$$\begin{gathered} a_1 = \varepsilon_x, \; a_2 = \varepsilon_y, \; \ldots, \; a_6 = \gamma_z, \\ A_1 = -V\sigma_x, \quad A_2 = -V\sigma_y, \quad \ldots, \; A_6 = -V\tau_z; \end{gathered} \tag{1.8}$$

pour le cas d'un champ électrique

$$\begin{gathered} a_1 = D_x, \; a_2 = D_y, \; a_3 = D_z, \\ A_1 = -\frac{E_x}{4\pi}, \quad A_2 = -\frac{E_y}{4\pi}, \quad A_3 = -\frac{E_z}{4\pi}, \end{gathered} \tag{1.9}$$

et des expressions analogues pour le cas d'un champ magnétique.

Il importe de bien se rappeler que la différentielle de la température *ne figure pas* dans l'expression du travail.

En règle générale, le travail *dépend du chemin* suivi pour passer d'un état à un autre. Le cas le plus simple envisagé en mécanique des systèmes conservatifs où le travail ne dépend pas du chemin suivi doit être considéré comme exceptionnel. Si on envisage le cas simple de la dilatation d'un gaz, on constate aussitôt que le travail dépend du chemin suivi lors de la transformation. De toute évidence, puisque la pression p dépend non seulement du volume V du gaz mais encore de la température τ, cette dernière peut varier de différentes façons lors du passage d'un état initial donné (caractérisé par des valeurs déterminées V_1 et τ_1) à un état final donné (valeurs déterminées V_2 et τ_2); il s'ensuit que le travail donné par la formule

$$W = \int p\,(V, \tau)\,dV, \tag{1.10}$$

sera lui aussi différent.

Le fait que le travail dépend du chemin suivi et que, par conséquent, il peut être différent de zéro dans un cycle de transformations ramenant le système à l'état initial, est mis à profit dans tous les moteurs thermiques. Dans ces conditions, si le travail était toujours nul, les « machines thermiques » n'existeraient pas.

§ 3. Isolation adiabatique et transformation adiabatique

Les particularités des interactions avec les corps environnants dépendent des propriétés physiques de la surface qui délimite le système considéré. En thermodynamique un rôle très important revient aux concepts d'*enveloppe adiabatique* et de *système adiabatiquement isolé* (*système adiabatique*). Le concept d'enveloppe adiabatique est une idéalisation des propriétés d'enceintes telles que les enveloppes en substances poreuses ou les vases de Dewar.

On appelle système adiabatiquement isolé tout système placé dans des conditions telles (i.e. enfermé dans une enceinte adiabatique) que son état ne puisse être modifié qu'en faisant varier les paramètres extérieurs. Une variation de la température des corps extérieurs ne peut affecter l'état du système. On peut donc dire que toutes les interactions d'un système adiabatique avec les corps environnants se réduisent aux forces correspondant à des paramètres extérieurs bien déterminés.

On ne peut modifier l'état d'un corps enfermé dans un vase de Dewar qu'en faisant varier le volume du récipient extérieur ou encore en le soumettant à l'action de la pesanteur ou d'un champ magnétique; les variations de la température des corps extérieurs n'exercent pratiquement aucune action sur l'état du corps contenu dans le vase de Dewar. Toute transformation évoluant dans un système adiabatique est appelée *transformation adiabatique*. On verra dans ce qui suit (§ 5) que cette définition correspond à la définition usuelle lorsqu'on impose qu'aucune chaleur ne soit reçue ou cédée par le système effectuant une transformation adiabatique.

§ 4. Loi de la conservation de l'énergie pour un système adiabatiquement isolé

On commencera par énoncer la *loi de la conservation de l'énergie* (qui, appliquée aux problèmes que traite la thermodynamique, porte le nom de premier principe) dans le cas particulier d'un système adiabatiquement isolé. La généralisation des résultats expérimentaux sur lesquels se fonde le premier principe de la thermodynamique peut être formulée comme suit.

Lorsqu'un système adiabatique passe d'un état défini à un autre état défini, le travail ne dépend pas du chemin suivi et se trouve déterminé par l'état initial et l'état final du système.

C'est à ce résultat que conduisent directement les expériences de Joule et les expériences analogues, qui ont permis de découvrir la loi de la conservation de l'énergie. De l'énoncé ci-dessus découle l'impossibilité de créer un *perpetuum mobile de première espèce* (c'est-à-dire un dispositif permettant de produire du travail positif sans que les états des corps changent) *). En effet, si l'état initial et l'état final sont indentiques, le travail sera nul.

Le travail étant indépendant du chemin suivi, on peut définir une fonction d'état — *l'énergie E du système*. L'énergie d'un système est définie à une constante arbitraire près. Pour une transformation adiabatique le travail W_{12} fourni lorsque le système passe d'un

[*) L'impossibilité du perpetuum mobile de première espèce découle naturellement du premier principe donné sous sa forme générale et non pas de sa formulation pour le cas particulier d'un système adiabatique.]

état 1 quelconque à un état 2 également quelconque peut être représenté par la différence des valeurs de l'énergie dans ces deux états:

$$W_{12} = E_1 - E_2. \tag{1.11}$$

En effet, le travail fourni par le système lors de son passage de l'état 1 à l'état 2 se laisse représenter par l'intégrale

$$W_{12} = \int_1^2 \sum A_i \, da_i, \tag{1.12}$$

où A_i est une fonction d'état, i.e. une fonction des paramètres extérieurs a_i, de la température τ et des paramètres intérieurs ξ_i. Dans le cas d'une transformation adiabatique, cette intégrale est indépendante du chemin d'intégration. Par conséquent, en vertu d'un théorème connu du cours d'analyse mathématique, l'expression intégrée, i.e. le travail élémentaire $dW = \sum A_i da_i$, est une différentielle totale d'une certaine fonction d'état. Cette fonction changée de signe sera dénotée par $E = E\,(a_i, \tau, \xi_i)$. La grandeur E représente l'*énergie du système*. Par suite

$$dW = -\,dE\,(a, \tau, \xi), \tag{1.13}$$

$$W_{12} = E_1 - E_2, \tag{1.14}$$

E_1 et E_2 désignant les valeurs de l'énergie dans les états 1 et 2 *).

On peut déterminer la différence des énergies dans deux états d'un système en mesurant le travail produit dans une transformation adiabatique en allant du premier état au second ou du second au premier. L'expérience montre qu'étant donnés deux états quelconques, on peut réaliser une transformation adiabatique en la faisant évoluer dans un sens au moins. Par exemple, on peut dilater un gaz très progressivement et adiabatiquement de manière que sa température diminue d'une quantité déterminée liée à la variation de son volume (transformation adiabatique réversible, cf. § 11). Inversement, si on effectue une lente compression adiabatique, la température du gaz augmentera. Il est impossible de réaliser une transformation adiabatique telle qu'à la même dilatation que ci-dessus corresponde une plus grande diminution de la température du gaz, tandis que lors d'une compression adiabatique rapide, où se manifestent les forces de frottement, on peut obtenir un échauffement plus important (aussi grand que l'on veut) que dans le cas d'une compression lente. La possibilité de réaliser une transformation adiabatique, ne serait-ce que dans

[*) La formule du travail (1.12) où on précise la signification de A_i et a_i ne s'applique qu'aux transformations d'équilibre (quasi statiques). Cette limitation est inutile pour introduire le concept d'énergie et c'est ce qu'indique l'auteur dans ce qui suit.]

un seul sens, tient à ce qu'on *ne se limite pas* ici aux seules transformations réversibles (§ 8). En procédant ainsi on peut déterminer la différence d'énergie entre deux états quelconques du système [1].

Pour trouver l'énergie il faut intégrer l'expression (1.13) et c'est pour cela que l'énergie est déterminée à une *constante additive* près (qui est la constante d'intégration):

$$E = -\int dW + \text{const.} \tag{1.15}$$

La valeur de cette constante peut être fixée *arbitrairement* *). L'énergie d'un système déterminée de cette façon est égale à l'énergie mécanique, énergie cinétique et potentielle, de tous les molécules, atomes et autres particules composant le système considéré. Dans le cas où un champ électromagnétique entre dans la composition du système, l'énergie ainsi déterminée inclut l'énergie de ce champ.

Dans l'énergie d'un système on peut dégager les parties de l'énergie cinétique E_{cin} et de l'énergie potentielle E_{pot} qui dépendent de la vitesse et de la position du système tout entier ou de ses parties macroscopiques. La partie restante de l'énergie dépendra de la température, du volume et de la composition du système (dans le cas le plus simple, lorsqu'il n'y a, par exemple, aucun champ électrique ou magnétique). Cette partie de l'énergie est généralement appelée *énergie interne* du système. On peut donc écrire

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} + E_{\text{int}}. \tag{1.16}$$

Si le système se trouve à l'équilibre et s'il n'est soumis à aucun champ de force extérieure, son énergie totale E coïncide avec son énergie interne.

Si on néglige l'énergie d'interaction mutuelle des différentes parties d'un système l'énergie du système est additive, i.e. l'énergie E du système est égale à la somme des énergies de ses parties; pour un système composé de deux parties A et B on a

$$E = E_A + E_B. \tag{1.17}$$

Mais dès qu'on tient compte de cette énergie d'interaction, l'additivité n'est plus valable, à moins qu'on ne l'indique expressément. Dans ce qui suit on ne tiendra pas compte de l'énergie d'interaction (ce qui est justifié losrque les dimensions des parties du système sont grandes devant le rayon d'action des forces moléculaires). Dans cette

---

*) Pour les questions considérées dans ce livre, le choix d'une valeur déterminée de cette constante n'est pas nécessaire. Cette constante acquiert une signification physique et une valeur numérique déterminée en théorie de la relativité, à l'occasion du principe d'équivalence de la masse et de l'énergie [2].

condition la règle d'additivité s'applique aussi à l'énergie interne, ce qui permet d'écrire pour tout corps homogène

$$E_{\text{int}} = m\varepsilon\,(\tau, v), \tag{1.18}$$

où ε est l'énergie interne massique (i. e. l'énergie interne de l'unité de masse), m la masse du corps et v son volume massique.

§ 5. Applications de la loi de la conservation de l'énergie aux problèmes généraux de la thermodynamique (premier principe de la thermodynamique). Quantité de chaleur reçue par un système

Considérons maintenant le cas général d'un système qui n'est pas adiabatiquement isolé. Afin de pouvoir appliquer à ce cas les considérations ci-dessus, considérons un système donné A et les corps environnants B contenus tous ensemble dans une enceinte adiabatique. Le système A n'est pas adiabatiquement isolé du système B. Supposons que le travail extérieur du « grand » système $A + B$ n'est produit que par le système A. L'énergie du « grand » système $A + B$ est égale à $E + E'$, E étant l'énergie du système A et E' celle du système B.

Le travail produit par le système A (le système B ne produisant aucun travail) est égal au travail du système $A + B$ et à la diminution d'énergie du « grand » système $A + B$:

$$dW = -d\,(E + E'), \tag{1.19}$$

d'où

$$dE = -dW - dE'. \tag{1.20}$$

Il s'ensuit que la variation d'énergie du système A résulte non seulement du travail dW qu'il fournit, mais aussi de l'interaction du système A avec les corps environnants, cette interaction ne donnant lieu à aucun travail extérieur. Ce deuxième terme $-dE'$ (que nous noterons dQ) est appelé *quantité de chaleur reçue par le système A*.

On peut écrire (1.19) sous la forme

$$dQ = dW + dE\,(a, \tau, \xi) \tag{1.21}$$

ou en explicitant:

$$dQ = \sum A_i da_i + dE\,(a_i, \tau, \xi). \tag{1.22}$$

C'est l'*équation générale* exprimant le *premier principe de la thermodynamique* [3].

On doit remarquer que E' est la fonction d'état du système B et non pas celle du système A, de sorte que l'égalité $dQ = -dE'$ ne signifie nullement que dQ est la différentielle totale de la fonction d'état du système considéré A.

La quantité de chaleur que reçoit le système n'est pas une différentielle totale de la fonction d'état du système A, ce qui signifie que la quantité de chaleur *dépend* du chemin suivi pour passer d'un état à un autre. En effet, lors du passage de l'état 1 à l'état 2 la quantité de chaleur reçue est égale à

$$Q_{12} = W_{12} + (E_2 - E_1). \tag{1.23}$$

La quantité $E_2 - E_1$ ne dépend pas du chemin suivi (c'est une différence des fonctions d'état), mais W_{12} dépend du chemin suivi (le système n'étant pas adiabatiquement isolé). C'est pour cela que dQ *n'est pas la différentielle totale* d'une fonction d'état quelconque du système A ; c'est une quantité infiniment petite caractérisant une transformation infinitésimale.

Lorsqu'un système contenu dans une enceinte adiabatique subit une transformation, $dQ = 0$, comme le montre la comparaison des formules (1.14) et (1.23). Inversement, toute transformation lors de laquelle le système n'échange aucune chaleur, i.e. $dQ = 0$, constitue une *transformation adiabatique*.

Lorsqu'un corps donné 1 est entouré de plusieurs corps 2, 3, . . . , on peut décomposer la quantité de chaleur dQ_1 reçue par le corps 1 en toute une série de termes tels que $dQ_1 = dQ_{12} + dQ_{13} + dQ_{14} + \ldots$ et envisager les quantités de chaleurs qu'il reçoit des corps 2 ,3, 4, . . . [Une telle division de la chaleur reçue était toute naturelle du point de vue des conceptions anciennes selon lesquelles la chaleur était une substance, mais se heurte à des difficultés dès qu'on lie la chaleur à l'énergie fournie au corps lorsque les paramètres extérieurs restent constants. Il existe cependant des cas particuliers où cette division peut être plus ou moins justifiée. C'est le cas, par exemple, d'un système composé de corps 2, 3, 4, qui sont isolés les uns des autres par des parois adiabatiques, mais ne le sont pas du corps 1. Dans ce cas les corps 2, 3, 4, . . . ne peuvent pas transmettre de la chaleur les uns aux autres, mais peuvent la transmettre au corps 1. La généralisation de cet exemple est rendue difficile par le fait que la supression des parois adiabatiques exercera une influence sur l'état du système et sur l'évolution des transformation dont il est le siège.]

Cherchons à élucider la signification moléculaire des quantités figurant dans l'équation (1.22) qui exprime le premier principe de la thermodynamique.

Soit un système composé de particules (atomes, ions, etc.) et posons, comme on l'a fait jusqu'à présent, que le nombre de particules ne change pas (si le nombre de particules variait lors d'une transformation, on aurait dû introduire un terme supplémentaire exprimant la variation d'énergie due à la variation du nombre de particules, i.e. à la variation de la masse du corps).

Du point de vue moléculaire, l'énergie de notre système est égale à la somme des énergies cinétique et potentielle de toutes les parti-

cules composant le système. Appliquons à ce système les lois de la mécanique sous la forme des équations de Hamilton.

Dénotons par q_i, p_i les coordonnées et les impulsions généralisées de notre système, par a_k les coordonnées des corps environnants qu'on a choisies en qualité de paramètres extérieurs, et par q'_s, p'_s toutes les autres coordonnées et impulsions généralisées qui caractérisent les positions et les impulsions des molécules entourant le système de corps considéré.

La fonction de Hamilton $H(q, p, a, q', p')$ de notre système (qui est égale à son énergie E) dépend aussi bien de q, p que de a, q', p'. Les équations de mouvement du système sont de la forme

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \tag{1.24}$$

On notera que dans le cas considéré, ces équations ne comportent pas d'intégrale de l'énergie ($H = \text{const}$) puisque la fonction de Hamilton dépend du temps (par l'intermédiaire de a, q', p', qui dépendent du temps). Néanmoins on procédera comme on l'avait fait pour trouver l'intégrale de l'énergie : on multipliera le premier groupe d'équations par $\dot{p}_i$ et le second groupe par $\dot{q}_i$, on fera la différence et on sommera sur tous les i. On obtient ainsi

$$\sum \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0. \tag{1.25}$$

D'autre part, la dérivée de H (de l'énergie E du système) par rapport au temps est

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dH}{dt} = \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum \frac{\partial H}{\partial a_k} \frac{da_k}{dt} + \\ + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q'_i} \dot{q}'_i + \frac{\partial H}{\partial p'_i} \dot{p}'_i \right). \tag{1.26}$$

A l'aide de (1.25) on peut récrire cette expression sous la forme

$$dE = \sum \frac{\partial H}{\partial a_k} da_k + dt \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q'_i} \dot{q}'_i + \frac{\partial H}{\partial p'_i} \dot{p}'_i \right). \tag{1.27}$$

Pour passer à l'équation macroscopique (1.22), il faut prendre la moyenne de l'équation (1.27) sur un intervalle de temps suffisamment long. On trouve alors

$$dE = \sum \overline{\frac{\partial H}{\partial a_k}} da_k + dt \sum \overline{\left(\frac{\partial H}{\partial q'_i} \dot{q}'_i + \frac{\partial H}{\partial p'_i} \dot{p}'_i \right)}, \tag{1.28}$$

où le trait dénote la valeur moyenne. Identifions cette équation à l'équation (1.22) écrite comme suit

$$dE = -\sum_k A_k da_k + dQ. \tag{1.29}$$

On constate alors qu'au travail $\sum A_k\, da_k$ correspond le terme $-\sum \frac{\partial H}{\partial a_k}\, da_k$ qui représente la variation de la fonction de Hamilton liée directement à sa dépendance avec les paramètres a_k. A la quantité de chaleur dQ correspond le terme $dt \sum \left(\overline{\frac{\partial H}{\partial q'}\, \dot{q}' + \frac{\partial H}{\partial p'}\, \dot{p}'}\right)$, qui représente la variation de la fonction de Hamilton déterminée par la variation des coordonnées et des impulsions des molécules des corps environnants dont les paramètres extérieurs ne tiennent pas compte directement.

Il a été indiqué plus haut (p. 21) que dans les cas simples l'énergie d'un système peut être représentée sous forme d'une somme de termes (par exemple d'une somme de l'énergie cinétique, de l'énergie potentielle et de l'énergie interne). On doit cependant remarquer qu'une division de l'énergie en une somme de termes représentant des formes ou espèces différentes de l'énergie (cinétique, potentielle, interne, électrique, etc.) est généralement impossible et ne peut avoir de sens que pour des cas simples en tant qu'approximation. En général, une telle division peut conduire à des résultats erronés même dans des cas simples, par exemple l'énergie d'un mélange de gaz entrant en réaction chimique les uns avec les autres est $E = \sum n_i E_i(T)$ (voir § 48); dans ce cas on ne peut mettre en évidence un terme qui pourrait être appelé énergie chimique. L'énergie d'un corps piézoélectrique (cf. § 14) comporte des termes qui dépendent aussi bien des déformations du corps que de sa polarisation électrique; ces termes pourraient être considérés comme représentant soit l'énergie potentielle soit l'énergie électrique. Il importe de souligner expressément que la notion souvent utilisée d'« énergie thermique » n'a pas de signification physique concrète. On a montré ci-dessus que la « quantité de chaleur dQ reçue par un corps » n'est une différentielle totale d'aucune fonction d'état du corps. On ne peut donc introduire la notion de quantité de chaleur Q contenue dans un corps en l'assimilant à une fonction déterminée d'état du corps (l'intégrale de dQ dépend du chemin d'intégration), et l'appeler énergie thermique.

On pourrait penser que le terme « énergie thermique » pourrait s'appliquer à la partie de l'énergie totale d'un corps qui dépend de la température, mais il est généralement impossible de mettre en évidence de façon univoque le terme correspondant dans l'expression de l'énergie. On se rend aisément compte qu'il existe des cas où même l'énergie cinétique dépend de la température; par exemple, si on considère la rotation d'un corps solide ayant un grand coefficient de dilatation thermique, son moment d'inertie dépendra de la température: $J = J(\tau)$ et par suite son énergie cinétique $J(\tau)\,\omega^2/2$ (ω est la vitesse angulaire) sera également fonction de la température.

§ 6. Equilibre thermodynamique

On appelle état d'équilibre thermodynamique l'état vers lequel évolue, au cours du temps, un système se trouvant dans des conditions extérieures déterminées, i.e. pour des valeurs constantes déterminées des paramètres extérieurs et une température constante déterminée des corps environnants.

Illustrons cette notion fondamentale par quelques exemples.

Les conditions extérieures dans lesquelles se trouve un gaz sont déterminées par la position des parois du récipient qui le contient (i.e. par le volume V de celui-ci) et leur température τ. On a montré plus haut que la pression du gaz devait être considérée comme un paramètre intérieur. Lorsqu'un gaz est contenu dans un récipient immobile, les densités s'égaliseront au cours du temps en tous les points et la pression acquerra en tous les points une valeur déterminée qui ne dépend que du volume du récipient et de la température. Si le système considéré est un mélange de gaz susceptibles de réagir chimiquement les uns avec les autres, le récipient contenant le mélange sera le siège de réactions chimiques. Les concentrations des constituants chimiques varieront de même que la pression. En fin de compte, il s'y établira un état correspondant à l'absence de toutes les transformations, les réactions chimiques ne pouvant plus se poursuivre (même en présence de catalyseurs), et cet état sera l'état d'équilibre thermodynamique (et simultanément l'état d'équilibre chimique). Dans cet état, les concentrations des constituants auront des valeurs dépendant du volume du récipient et de la température; la pression sera également fonction de V et τ.

Un diélectrique placé dans un champ électrique extérieur continu $\mathbf{E}$ ($\mathbf{E}$ est un paramètre extérieur) acquiert au bout d'un certain temps une polarisation $\mathbf{P}$ déterminée (la polarisation est un paramètre intérieur puisqu'elle dépend de l'orientation et du déplacement des molécules). Pour un diélectrique isotrope

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \tag{1.30}$$

où ε est la permittivité « statique » dont la valeur dépend de la température et de la densité du corps.

L'analyse d'un grand nombre d'exemples de ce genre a montré qu'on pouvait énoncer une proposition générale fort importante concernant l'équilibre thermodynamique.

Dans l'état d'équilibre thermodynamique, tous les paramètres intérieurs d'un système dépendent des paramètres extérieurs et de la température.

Cette proposition s'applique aux systèmes dont toutes les parties ont la même température à l'état d'équilibre. A l'équilibre, les températures des diverses parties ne peuvent être différentes que si ces

parties sont séparées les unes des autres par des cloisons adiabatiques. Par conséquent, *la proposition énoncée si-dessus concerne uniquement les systèmes dépourvus de cloisons adiabatiques* (ces systèmes sont dits *thermiquement homogènes*).

L'énergie d'un système est une fonction des coordonnées et des vitesses de ses molécules, ainsi que des paramètres extérieurs. De ce fait on peut considérer l'énergie comme un paramètre intérieur du système. A l'équilibre, en vertu de la proposition énoncée, l'énergie sera fonction des paramètres extérieurs et de la température. En résolvant l'équation représentant cette fonction, on pourra exprimer la température en fonction de l'énergie et des paramètres intérieurs. Il s'ensuit que l'on peut formuler la définition de l'équilibre thermodynamique de la façon suivante.

Lorsqu'un système se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique, tous ses paramètres intérieurs sont des fonctions des paramètres extérieurs et de l'énergie du système *).

Il est donc essentiel qu'à l'équilibre l'état d'un système est déterminé non seulement par les paramètres extérieurs, mais *encore par une grandeur qui peut être l'énergie ou la température*. D'un certain point de vue, les formulations et les raisonnements de ce paragraphe ont besoin d'être notablement précisés, car on a admis que l'état d'équilibre thermodynamique était immuable dans le temps et que dans cet état tous les paramètres intérieurs restaient constants. Or les paramètres intérieurs sont des fonctions des coordonnées et des vitesses des molécules, et puisque, même dans l'état d'équilibre thermodynamique, celles-ci varient au cours du temps par suite du mouvement thermique des molécules, tous les paramètres intérieurs doivent également varier au cours du temps. Ce ne sont pas les fonctions elles-mêmes qui sont constantes dans le temps, mais seulement *leurs valeurs moyennes sur un intervalle de temps suffisamment long*. En toute rigueur, ce sont ces valeurs moyennes qui représentent les « valeurs des paramètres intérieurs caractéristiques de l'équilibre thermodynamique ». Toutes nos assertions ne concernent que ces valeurs moyennes.

Les écarts par rapport à ces moyennes, provoqués par le mouvement d'agitation thermique, sont appelés *fluctuations*. La théorie des phénomènes liés à l'existence des fluctuations dans un état d'équilibre thermodynamique est l'objet de la thermodynamique statistique.

Remarquons cependant que pour nombre de grandeurs, notamment pour celles qui sont des fonctions des coordonnées et des vitesses des molécules, ayant la forme d'une somme des fonctions identiques des coordonnées et des vitesses des molécules prises séparément (c'est le cas, par exemple, de l'énergie cinétique de toutes les molécules du

*) On notera qu'en thermodynamique statistique la proposition équivalente à celle qui est donnée ici est appelée « hypothèse ergodique ».

système), les fluctuations sont relativement petites, ce qui permet souvent de ne pas tenir compte de ces considérations [4].

§ 7. La température

La température est l'une des principales grandeurs de la thermodynamique et de la physique en générale. Dans ce qui précède, on a déjà utilisé la notion de température avant même que cette notion ait été définie exactement. Dans le deuxième énoncé de la définition de l'équilibre thermodynamique, on ne fait pas appel à la notion de température, mais cette définition peut servir de base à une définition de la température qui apparaît comme une grandeur spéciale servant à caractériser les systèmes à l'état d'équilibre. C'est cette question qui fait l'objet de ce qui suit.

On peut déduire l'existence de la température, i.e. de la grandeur physique dont les propriétés sont bien connues, de plusieurs généralisations des données expérimentales concernant la distribution de l'énergie d'un système en équilibre entre ses différentes parties. La première de ces généralisations est la proposition fondamentale, énoncée dans le paragraphe précédent, qui affirme qu'à l'équilibre thermodynamique l'état d'un système est déterminé par les paramètres extérieurs et par une certaine grandeur. La deuxième généralisation concerne les propriétés de l'équilibre thermodynamique: la transitivité, l'unicité de la distribution d'énergie entre les parties du système et enfin le fait qu'à l'équilibre thermodynamique les énergies des parties d'un système augmentent avec son énergie totale.

La signification du terme transitivité de l'équilibre est la suivante. Soit un système composé de trois parties (1, 2 et 3) se trouvant dans certains états. Si les systèmes formés, d'une part, par les parties 1 et 2 et, d'autre part, par les parties 2 et 3 pris séparément se trouvent dans des états d'équilibre thermodynamique, on peut affirmer que le système formé par les parties 3 et 1 *se trouvera aussi dans un état d'équilibre thermodynamique*. On admet qu'il n'y a de cloisons adiabatiques entre aucun couple de parties du système dans chacun de ces cas (ce qui signifie que le transfert de la chaleur est assuré).

Commençons par écrire la propriété de l'état d'équilibre pour le système constitué par les parties 1 et 2. Dénotons par a_{1i} et a_{2i} les paramètres extérieurs dont dépend l'état des parties 1 et 2. Il s'agit ici des paramètres extérieurs caractérisant l'état d'une certaine partie du système et dont dépendent (avec l'énergie) tous les paramètres intérieurs de cette partie du système. Pour alléger les écritures, on n'écrira qu'un seul paramètre extérieur pour chacune des parties du système: a_1 pour la première, a_2 pour la deuxième, etc. Comme d'habitude (cf. § 4), on suppose que l'énergie du système s'obtient en additionnant les énergies de ses différentes parties.

Comme l'énergie de chaque partie du système est un paramètre intérieur du système tout entier, à l'équilibre les énergies E_1 et E_2 des parties 1 et 2 dépendent des paramètres extérieurs concernant le système tout entier, ainsi que de l'énergie $E = E_1 + E_2$ de ce dernier, i.e.

$$E_1 = f_1(a_1, a_2, E), \quad E_2 = f_2(a_1, a_2, E). \tag{1.31}$$

En résolvant ces équations par rapport à E on trouve

$$F_1(a_1, a_2, E_1) = F_2(a_1, a_2, E_2) = E. \tag{1.32}$$

Or, compte tenu de la signification des paramètres a_1 et a_2, l'énergie E_1 ne peut dépendre de a_2 et l'énergie E_2 ne peut dépendre de a_1, ce qui signifie qu'on doit remplacer (1.31) par

$$E_1 = f_1(a_1, E), \quad E_2 = f_2(a_2, E). \tag{1.33}$$

En résolvant ces équations par rapport à E on trouve

$$E = \Phi_1(a_1, E_1), \quad E = \Phi_2(a_2, E_2), \tag{1.34}$$

d'où

$$\Phi_1(a_1, E_1) = \Phi_2(a_2, E_2). \tag{1.35}$$

Pour le système composé des parties 1 et 2 il existe donc des fonctions $\Phi_1(a_1, E_1)$ et $\Phi_2(a_2, E_2)$ qui ne dépendent que des grandeurs relatives à la partie correspondante et qui deviennent égales à l'équilibre.

La mise en œuvre du caractère transitif de l'équilibre permet de démontrer que chacune de ces fonctions est déterminée uniquement par la partie concernée du système. Par exemple, la fonction Φ_1 reste la même, que la partie 1 appartienne au système 1 et 2 ou au système 1 et 3. Dans les deux cas la fonction Φ_1 sera la même. Il en est de même de la fonction Φ_2. Pour le démontrer, considérons le système composé des parties 1, 2 et 3. Afin que le système composé des parties 1 et 2 soit à l'équilibre, il faut que soient vérifiées les conditions (1.35). De façon analogue, pour que le système composé des parties 2 et 3 soit en équilibre, on doit satisfaire aux conditions de la forme

$$\Psi_2(a_2, E_2) = \Psi_3(a_3, E_3), \tag{1.36}$$

et pour le système 1 + 3, aux conditions de la forme

$$X_3(a_3, E_3) = X_1(a_1, E_1). \tag{1.37}$$

En vertu du caractère transitif de l'équilibre, l'existence d'un équilibre dans les systèmes 1 + 2 et 2 + 3 implique que pour les mêmes énergies des parties constitutives et pour les mêmes paramètres extérieurs le système 3 + 1 sera également en équilibre. Il s'ensuit que les conditions d'équilibre du système 1 + 3, i. e. l'égalité (1.37), doivent découler des conditions d'équilibre des systèmes

1 + 2 et 2 + 3, i. e. des égalités (1.35) et (1.36). Par conséquent on peut éliminer a_2 et E_2 entre deux équations à six variables (1.35) et (1.36) et obtenir une égalité de la forme (1.37). Il s'ensuit qu'en résolvant (1.36) par rapport à E_2 et en portant la fonction $E_2 = E_2(a_2, a_3, E_3)$ ainsi obtenue dans (1.35), le résultat $\Phi_2\{a_2, E_2(a_2, a_3, E_3)\}$ doit être indépendant de a_2, de sorte que la dérivée de cette expression par rapport à a_2 doit être nulle, i.e.

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial a_2} = 0, \tag{1.38}$$

à condition que $\partial E_2/\partial a_2$ s'obtienne à partir de (1.36):

$$\frac{\partial E_2}{\partial a_2} = -\frac{\partial \Psi_2/\partial a_2}{\partial \Psi_2/\partial E_2}. \tag{1.39}$$

De (1.38) et (1.39) on obtient

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2}\frac{\partial \Psi_2}{\partial E_2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial E_2}\frac{\partial \Psi_2}{\partial a_2} = 0. \tag{1.40}$$

L'expression du premier membre se laisse représenter sous forme du déterminant fonctionnel

$$\begin{vmatrix} \partial \Phi_2/\partial a_2 & \partial \Psi_2/\partial a_2 \\ \partial \Phi_2/\partial E_2 & \partial \Psi_2/\partial E_2 \end{vmatrix}.$$

On sait qu'en l'égalant à zéro *) on trouve que les fonctions Φ_2 et Ψ_2 sont fonctions l'une de l'autre:

$$\Phi_2 = f(\Psi_2). \tag{1.41}$$

On en déduit aussitôt qu'on peut écrire l'égalité (1.36) sous la forme

$$\Phi_2(a_2, E_2) = \Phi_3(a_3, E_3), \tag{1.42}$$

où $\Phi_3 = f(\Psi_3)$ et que (1.37) doit être de la forme

$$\Phi_3(a_3, E_3) = \Phi_1(a_1, E_1). \tag{1.43}$$

Il existe donc pour tout système une fonction de ses paramètres extérieurs et de son énergie, qui possède la même valeur lorsqu'on réunit tous les systèmes se trouvant en équilibre.

Il est évident que les égalités (1.35), (1.42) et (1.43), qui lient les énergies des différentes parties d'un système à l'équilibre, se conservant si on remplace les fonctions $\Phi_1(a_1, E_1)$, $\Phi_2(a_2, E_2)$, ... par les fonctions

$$\varphi_1(a_1, E_1) = \Omega[\Phi_1(a_1, E_1)],\ \varphi_2(a_2, E_2) = \Omega[\Phi_2(a_2, E_2)],\ \ldots, \tag{1.44}$$

*) Voir par exemple: Smirnov V. I., *Cours de mathématiques supérieures*, Editions Mir, Moscou, t. III, 1ère partie, ch. I, § 2, 18.

où Ω est une fonction arbitraire. Il s'ensuit que la forme de ces fonctions *n'est pas définie univoquement*, mais *à une fonction arbitraire commune à ces fonctions près.*

Les fonctions (1.44) des paramètres extérieurs et de l'énergie sont appelées *températures* des systèmes 1, 2 et 3. En dénotant les températures des systèmes 1, 2, ... par τ_1, τ_2, ..., ce qui revient à poser

$$\Phi_1 (a_1, E_1) = \tau_1, \ \Phi_2 (a_2, E_2) = \tau_2, \ \ldots, \tag{1.45}$$

on peut affirmer que les conditions (1.35) et (1.42) se ramènent à exiger que les températures des différentes parties du système soient égales.

Il s'ensuit de ce qui précède que la température n'est pas définie univoquement. A la place de la température τ on peut prendre une température τ' telle que $\tau' = \Omega (\tau)$, Ω étant une fonction arbitraire. Il peut donc être question de la température donnée dans différentes échelles de température. Par conséquent la définition de la température qui vient d'être donnée permet de fixer l'*égalité des températures*, mais ne permet pas d'attacher une signification physique au fait qu'une température est plus haute qu'une autre. (Effectivement, dans la transformation $\tau' = \Omega (\tau)$ la fonction $\Omega (\tau)$ est encore absolument arbitraire et peut bien ne pas être monotone.)

Afin que les notions de température plus haute et de température plus basse aient un sens physique bien déterminé et qui corresponde à ce que l'on entend usuellement par ces termes, il faut compléter la définition ci-dessus par la proposition suivante.

La température d'un corps augmente avec son énergie, les paramètres extérieurs restant constants. Cela revient à affirmer que lorsqu'un corps reçoit de la chaleur, les paramètres extérieurs restant constants, sa température augmente.

On n'a pu préciser la définition de la température que parce que l'expérience permet d'établir encore plusieurs autres propriétés de l'état d'équilibre des systèmes physiques.

A l'équilibre, il ne peut exister qu'une seule distribution d'énergie bien déterminée entre les parties d'un système. Lorsque l'énergie totale d'un système augmente (les paramètres extérieurs restant constants), les énergies de ses parties augmentent.

Il résulte de l'unicité de la distribution de l'énergie qu'une équation de la forme $\Phi_1 (a_1, E_1) = \Phi_2 (a_2, E_2)$ fournit une valeur déterminée de E_1 correspondant à une valeur donnée de E_2 (a_1, a_2 étant donnés), autrement dit fournit une seule solution E_1 de l'équation $\Phi_1 (a_1, E_1) = c$. Il s'ensuit évidemment que la fonction $\Phi_1 (a_1, E_1)$ est une *fonction monotone de* E_1. La même conclusion vaut pour la fonction $\Phi (a, E)$ de n'importe quel système. (Il serait plus exact de dire que les relations (1.35), (1.42), (1.43), etc., peuvent être écrites sous forme d'égalités des fonctions monotones de E_1, E_2, E_3, etc.)

Ainsi, le fait que les énergies des différentes parties d'un système croissent simultanément implique que toutes les fonctions Φ_1, Φ_2, Φ_3, etc., sont les fonctions soit monotonement croissantes soit monotonement décroissantes de E_1, E_2, E_3, etc. Il s'ensuit qu'en réalisant une simple transformation on peut rendre toutes ces fonctions croissantes. Par conséquent on peut toujours choisir les fonctions de température $\tau = \Phi\ (a,\ E)$ de telle manière que τ croisse avec E. Ayant réussi ainsi à limiter les échelles de température, on peut affirmer maintenant que la dérivée $\partial\tau/\partial E$ est positive pour tous les corps. On peut dire aussi que la dérivée $\partial E/\partial\tau$, i. e. la capacité calorifique des corps (§ 9), est toujours positive. Cela signifie que l'énergie des corps croît avec la température. Le choix d'une échelle de température reste encore arbitraire, mais pour passer d'une échelle (τ) à une autre échelle (τ') à l'aide de la formule $\tau' = \Omega\ (\tau)$, on ne pourra utiliser que des fonctions $\Omega\ (\tau)$ monotonement croissantes.

La définition de la température qui vient d'être formulée correspond à l'utilisation du thermomètre servant à sa mesure. En qualité de thermomètre on peut utiliser n'importe quel corps faisant partie du système dont on cherche à mesurer la température ; le thermomètre peut échanger de la chaleur avec le système. Les paramètres extérieurs qui déterminent l'état du thermomètre doivent être fixés. On mesure la valeur d'un paramètre intérieur quelconque caractérisant le thermomètre lorsque le système constitué par le thermomètre et le milieu environnant et dont on cherche à mesurer la température, se trouve à l'état d'équilibre. En vertu du principe général (p. 26), ce paramètre intérieur est fonction de l'énergie du thermomètre (ainsi que de ses paramètres extérieurs dont les valeurs doivent être fixées pour pouvoir graduer le thermomètre). Ainsi, à chaque mesure du paramètre intérieur du thermomètre correspond une énergie déterminée de ce dernier, et en vertu de (1.45), il lui correspond une température déterminée de tout le système.

Bien entendu, chaque thermomètre possède sa propre échelle de température ; par exemple pour le thermomètre à gaz à volume constant dont le paramètre extérieur — le volume, est fixé, le paramètre intérieur à mesurer est la pression du gaz. Ce principe de fonctionnement du thermomètre ne concerne en toute rigueur que les thermomètres n'utilisant pas des transformations irréversibles (thermomètres à mercure, à gaz, pyromètre optique et ceux où on détermine la température par mesure des propriétés magnétiques). Les instruments de mesure de la température, tels que les couples thermoélectriques ou fondés sur la mesure de la résistance électrique d'un conducteur, font intervenir des méthodes plus compliquées.

Il importe de faire deux remarques concernant les limites de validité de la notion de température, qui découlent de sa définition.

Les considérations qui ont été unilisées pour introduire la notion de température étaient fondées sur l'idée que l'énergie du système

était égale à la somme des énergies de ses parties. Il s'ensuit qu'on ne peut parler d'une température déterminée des parties d'un système que lorsque les énergies de ces parties sont additives.

La démonstration qui a permis d'introduire la notion de température ne concernait que l'état d'équilibre thermodynamique. Par conséquent, les égalités (1.35), (1.42) ou (1.43) ne permettent de déterminer la température que pour des systèmes ou leurs parties se trouvant à l'état d'équilibre. Lorsqu'un système se trouve dans un état proche de l'équilibre, la température ne peut être considérée que comme une *notion approchée*. Si le système est loin de son état d'équilibre, la notion de température est dénuée de sens. A titre d'exemple, on peut citer un gaz raréfié dans lequel on fait passer une décharge électrique. Lorsque l'intensité du courant traversant le gaz est grande, l'écart par rapport à l'état d'équilibre peut être fort important. On ne peut donc caractériser le gaz par une seule température déterminée et on est obligé d'introduire dans ce cas les notions de *température électronique*, qui est liée à l'énergie du mouvement thermique de translation des électrons, et de *température ionique* liée à l'énergie d'excitation des ions.

§ 8. Transformations quasi statiques (réversibles)

Lorsque les conditions externes varient, l'état du système change. Si on fait varier les conditions extérieures lentement, à la limite lors d'une variation très lente des paramètres extérieurs et de la température des corps environnants, le système pourra à tout instant arriver à l'état d'équilibre thermodynamique. Le système, tout en modifiant son état, passera successivement d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre, et cette transformation pourra être considérée comme une succession d'états d'équilibre.

Les transformations infiniment lentes, constituées par une succession d'états d'équilibre (plus exactement d'états infiniment proches des états d'équilibre) sont appelées *transformations quasi statiques*.

Les transformations quasi statiques jouissent d'une propriété de *réversibilité*. La transformation quasi statique est toujours réversible. On appelle *transformation réversible* toute transformation qui peut évoluer en sens inverse, le système repassant par les mêmes états que dans la transformation directe mais dans l'ordre inverse. Comme à chaque étape d'une transformation quasi statique l'état du système est un état d'équilibre, celui-ci est complètement défini par les paramètres extérieurs et la température. Il s'ensuit que si on fait varier en sens inverse et quasi statiquement les paramètres extérieurs et la température, le système repassera en sens inverse par les mêmes états que dans la transformation directe. Inversement, les transformations réversibles sont en même temps des transformations quasi statiques. Mais il n'en est pas toujours ainsi lorsqu'on envisage des

cas idéalisés: en mécanique par exemple, si les forces sont conservatives (en négligeant les forces de frottement) les transformations périodiques même rapides sont évidemment réversibles.

On utilisera indifféremment les termes réversibles et quasi statiques comme si c'était des synonymes puisqu'on n'envisagera pas dans ce qui suit des cas idéalisés, comme ceux qui ont été cités [5, 6].

Pour une transformation quasi statique le travail est donné par l'expression

$$\sum A_i da_i, \tag{1.46}$$

dont la forme est la même que pour une transformation quelconque, à cela près que pour une transformation quasi statique les forces extérieures généralisées A_i ne sont fonction *que des paramètres extérieurs et de la température*:

$$A_i = A_i\,(a_1, a_2, \ldots, \tau). \tag{1.47}$$

Cela résulte de ce que toute transformation quasi statique est une succession d'états d'équilibre et donc à chaque étape de la transformation tous les paramètres intérieurs ne dépendent que des valeurs de a_i et de τ à l'étape considérée.

Dans les cas où il s'agit d'un gaz ou d'un liquide, le travail de dilatation dans une transformation quasi statique est de la forme

$$p\,dV, \tag{1.48}$$

p s'exprimant en fonction de V et τ à l'aide de l'équation d'état.

Il va de soi que pour une transformation quasi statique les forces extérieures généralisées peuvent également être données en fonction de a_i et de l'énergie E du système.

§ 9. Capacité calorifique

La *capacité calorifique* est l'une des grandeurs importantes liées à l'énergie du système. On appelle capacité calorifique d'un système le rapport de la quantité de chaleur reçue par un corps à l'élévation correspondante de la température du système. Si on fixe encore les conditions dans lesquelles s'effectue l'échauffement (à volume constant, par exemple), en vertu du premier principe, la capacité calorifique se trouve complètement définie comme une fonction d'état du corps.

Démontrons cette assertion et établissons les formules liant la capacité calorifique à l'énergie pour quelques cas simples. Considérons la capacité calorifique dans le cas d'un échauffement quasi statique du corps; dans ce cas, la capacité calorifique sera une grandeur rapportée au corps se trouvant à l'état d'équilibre thermodynamique.

Posons que l'état du système est déterminé par le volume V et la tempéramture τ. A l'état d'équilibre, l'énergie du système $E = E(V, \tau)$ est une fonction de V et τ. La quantité de chaleur reçue par le système au cours d'une transformation quasi statique est

$$dQ = dE + p\,dV = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau dV + p\,dV =$$
$$= \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right] dV, \quad (1.49)$$

où $(\partial E/\partial \tau)_V$ désigne la dérivation de E par rapport à τ à V constant; la notation $(\partial E/\partial V)_\tau$ a une signification analogue.

Par définition, la capacité calorifique C est égale au rapport de la quantité de chaleur à la variation de température pour la transformation considérée:

$$C = \frac{dQ}{d\tau}. \quad (1.50)$$

En posant que le volume est constant, on obtient la capacité calorifique à volume constant C_v; celle-ci est égale à $(\partial E/\partial \tau)_V$ puisque pour $dV = 0$ il résulte de (1.49) et (1.50)

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau, \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V. \quad (1.51)$$

Si le processus d'échauffement s'effectue à pression constante, on obtient la capacité calorifique à pression constante C_p. Celle-ci est égale à

$$C_p = \frac{dQ}{d\tau} = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p, \quad (1.52)$$

de sorte que

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p, \quad (1.53)$$

où la quantité $[(\partial E/\partial V)_\tau + p]\,(\partial V/\partial \tau)_p$ représente la quantité de chaleur utilisée pour produire le travail $[p\,(\partial V/\partial \tau)_p]$ et pour faire varier l'énergie du système $[(\partial E/\partial V)_\tau\,(\partial V/\partial \tau)_p]$ par suite de la variation de son volume résultant de son échauffement d'une unité de température à pression constante.

La capacité calorifique ainsi définie est mesurée en unités de travail (on utilise ici les mêmes unités pour mesurer la quantité de chaleur) rapportées à l'unité de température dans l'échelle adoptée. Il s'ensuit que la capacité calorifique dépend de l'échelle de température. Comme l'énergie interne d'un corps est proportionnelle à la masse de ce dernier, on peut introduire la chaleur massique, i.e. la capacité calorifique de l'unité de masse du corps. La capacité calorifique C_v (et C_p) d'un corps est une grandeur toujours positive.

Cela tient à ce que, par définition de la notion de température, la température d'un corps s'élève lorsque le corps reçoit de la chaleur (cf. § 7).

Pour un gaz parfait l'*équation d'état* s'écrit *) $pV = R\tau$ (R est la constante des gaz pour une masse donnée de gaz) et selon la *loi de Joule*, l'énergie ne dépend pas du volume (cf. § 12), i. e. $(\partial E/\partial V)_\tau = 0$. Comme d'autre part, pour un gaz parfait $(\partial V/\partial \tau)_p = R/p$ (expression déduite de l'équation d'état), on obtient

$$C_p = C_v + R. \tag{1.54}$$

C'est la *formule de R. Mayer* **).

Problèmes

1. Etablir l'expression du premier principe de la thermodynamique pour l'unité de volume d'un diélectrique non conducteur soumis à l'action d'un champ électrique continu et uniforme (en le plaçant, par exemple, entre les plaques d'un condensateur plan), en supposant, pour simplifier, que les vecteurs **E** et **D** sont parallèles en tous les points et que le volume massique est constant.

Solution. Pour l'unité de volume du diélectrique, le travail électrique élémentaire est égal à $-(E/4\pi)\,dD$. En négligeant, comme l'impose l'énoncé du problème, le travail de dilatation (ou de compression) $p\,dV$, on écrira le premier principe comme suit:

$$dQ = dU_{\text{tot}} - \frac{E}{4\pi}\,dD,$$

où dQ est la quantité de chaleur élémentaire fournie au corps, U_{tot} la densité d'énergie du système (y compris l'énergie du champ électrique). Introduisons la polarisation électrique **P** en utilisant la formule $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$, et dégageons dans U_{tot} l'énergie du champ électrique dans le vide $E^2/8\pi$ en posant $U_{\text{tot}} = U + E^2/8\pi$. On trouve alors

$$dQ = dU - E\,dP.$$

2. Démontrer que la capacité calorifique d'une colonne de gaz parfait illimitée en haut et soumise à l'action d'un champ de pesanteur homogène est égale à la capacité calorifique à pression constante C_p. On exprimera la densité du gaz par la formule barométrique

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right),$$

où M est la masse molaire et R la constante molaire des gaz.

[*) τ est mesuré à l'aide d'un thermomètre à gaz.

**) Dans les questions théoriques de la thermodynamique, la quantité de chaleur est donnée par tradition dans les mêmes unités que l'énergie. L'unité de capacité calorifique est alors le joule par kelvin (J/K). Ce choix rationnel des unités est adopté dans le système SI. Auparavant on utilisait des unités aujourd'hui obsolètes — la calorie et la calorie par degré Celsius (cal/°C). La calorie est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de 1 °C (généralement de 19,5 à 20,5 °C) la température de 1 gramme d'eau. En donnant des exemples numériques, l'auteur utilise parfois ces unités parce qu'elles sont directement perceptibles. On doit se rappeler que 1 cal = 4,1868 J (équivalent mécanique de la chaleur).]

S o l u t i o n. L'énergie de la colonne de gaz est égale à la somme de l'énergie interne et de l'énergie potentielle:

$$E = E_{\text{in}}(T) + mg \int_0^\infty z \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) dz \left[\int_0^\infty \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) dz\right]^{-1} =$$

$$= E_{\text{in}}(T) + \frac{m}{M} RT,$$

où m est la masse de la colonne de gaz. On en tire

$$\frac{\partial E}{\partial T} = C_v + \frac{m}{M} R = C_p.$$

§ 10. La pression considérée comme un paramètre extérieur et l'enthalpie

Il est souvent plus commode de prendre pour variables fondamentales caractérisant l'état d'un système (gazeux ou liquide) la pression p et la température τ au lieu du volume V et de la température τ. Il est facile de transformer l'équation exprimant le premier principe pour ces variables. Pour cela, ajoutons et retranchons $V\,dp$ dans le second membre de l'équation $dQ = dE + p\,dV$. On obtient alors

$$d(E + pV) - V\,dp = dQ. \qquad (1.55)$$

Introduisons, à la place de l'énergie, une nouvelle fonction d'état appelée *enthalpie* définie par

$$H = E + pV. \qquad (1.56)$$

Lorsqu'on utilise les paramètres p et τ, cette fonction se substitue à l'énergie du système. L'équation (1.55) s'écrit alors

$$dQ = dH - V\,dp. \qquad (1.57)$$

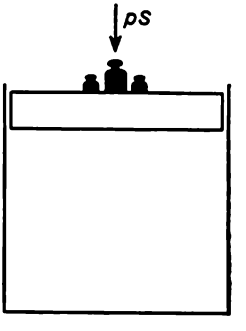


Fig. 1

Pour préciser la signification physique de l'enthalpie on procédera comme suit.

Considérons un cylindre muni d'un piston mobile et rempli de gaz (fig. 1). Sur l'unité de surface du piston s'exerce la force p (pression extérieure). Considérons la pression p comme un *paramètre extérieur* et envisageons le système élargi, à savoir notre corps (le gaz) et le piston avec la charge. L'énergie E^* de ce système est égale à la somme de l'énergie E du corps et de l'énergie potentielle du piston avec la charge $\Pi = phS = pV$, de sorte que

$$E^* = E + \Pi = E + pV = H. \qquad (1.58)$$

Ainsi l'enthalpie H est égale à l'énergie du système élargi [7]. Le travail effectué par ce système élargi est égal à $-V\,dp$. En effet,

le travail produit de l'extérieur est égal au travail $S\,dp$ de montée de la charge à la hauteur h

$$V\,dp = Sh\,dp. \tag{1.59}$$

Par conséquent, l'équation (1.57) est l'équation générale exprimant le premier principe pour le système élargi avec $a = p$ et $A = -V$. La capacité calorifique à pression constante s'exprime tout simplement en fonction de l'enthalpie:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_p d\tau + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\tau - V\right) dp, \quad C_p = \left(\frac{dQ}{d\tau}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_p, \tag{1.60}$$

d'où

$$C_p \neq \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_p. \tag{1.61}$$

Les résultats qui viennent d'être obtenus montrent qu'une seule et même grandeur (la pression par exemple) peut être considérée comme un paramètre intérieur ou extérieur en fonction de la position du problème et en fonction de ce qui se rapporte au « système étudié » et aux « corps extérieurs » *).

§ 11. Dilatation ou compression adiabatique réversible d'un corps

Pour trouver l'équation d'une dilatation ou d'une compression adiabatique réversible (quasi statique) d'un corps, on doit égaler à zéro l'expression de dQ. Avec les variables V et τ on peut écrire en utilisant (1.49)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right) dV = 0. \tag{1.62}$$

En y introduisant les capacités calorifiques à l'aide de (1.51) et (1.53) on obtient

$$C_v\,d\tau + \frac{C_p - C_v}{(\partial V/\partial \tau)_p}\,dV = 0. \tag{1.63}$$

En introduisant la notation $C_p/C_v = \gamma$ on a

$$d\tau + \frac{\gamma - 1}{(\partial V/\partial \tau)_p}\,dV = 0. \tag{1.64}$$

*) Il importe de remarquer que le choix de la pression en tant que paramètre extérieur, définissant, avec la température, l'état du système, n'est pas toujours réalisable. En effet, le passage de la variable V à la variable p n'est possible que si $(\partial p/\partial V)_\tau \neq 0$ (en vertu d'un théorème connu de l'analyse concernant les fonctions inverses). Par conséquent, lorsque $(\partial p/\partial V)_\tau = 0$, la pression et la température ne peuvent définir l'état du système. C'est le cas du rayonnement d'équilibre (voir problème n° 2 au § 27), ainsi que le cas d'un système composé de deux phases en équilibre (par exemple un liquide et sa vapeur au point d'ébullition lorsque la pression ne dépend pas du volume du système).

Cette équation s'applique à tous les corps gazeux, liquides ou solides.

Examinons le cas d'un gaz parfait. On a alors:

1) $pV = R\tau$ (τ est la température dans l'échelle du thermomètre à gaz);

2) l'énergie est indépendante du volume et ne dépend que de la température $E = E(\tau)$; par conséquent $C_v = \partial E/\partial\tau = C_v(\tau)$ ne dépend que de la température.

En utilisant encore la formule de Mayer $C_p - C_v = R$, on obtient l'équation différentielle

$$\frac{d\tau}{\tau} + \frac{\gamma-1}{V}\,dV = 0. \tag{1.65}$$

Pour pouvoir intégrer cette équation, il faut connaître la dépendance de γ avec τ ($\gamma = \gamma(\tau)$ ne dépend que de τ). Pour les gaz monoatomiques $\gamma = 1{,}66$ et ne dépend pas de τ, pour les gaz biatomiques (H_2, O_2, N_2) $\gamma = 1{,}4$ à la température ordinaire et diminue lorsque τ augmente.

Pour simplifier l'intégration de l'équation on posera que γ ne dépend pas de τ, ce qui est justifié pour de petites variations de température. La résolution de l'équation (1.65) fournit alors le résultat suivant:

$$\tau V^{\gamma-1} = \text{const}. \tag{1.66}$$

L'équation (1.66) est connue comme l'*équation de l'adiabatique de Poisson*. En passant à d'autres variables (p, τ ou p, V) on trouve

$$p^{1-\gamma}\tau^{\gamma} = \text{const}, \quad pV^{\gamma} = \text{const}. \tag{1.67}$$

Lorsque le volume d'un gaz parfait augmente de façon adiabatique, la température s'abaisse toujours, ce qui découle de l'équation (1.66) ($\gamma > 1$).

On verra par la suite (§ 21) que ce résultat est valable aussi pour les liquides, exclusion faite de certains cas particuliers [par exemple pour l'eau entre 0 et 4 °C, lorsque $(\partial V/\partial\tau)_p < 0$].

Problèmes

[1. L'atmosphère terrestre s'échauffe surtout par contact avec la surface de la Terre qui absorbe l'énergie du rayonnement solaire. Si la température de l'air diminue rapidement avec l'altitude, les masses d'air chaud montent en se dilatant adiabatiquement par suite de la faible conductibilité thermique de l'air, ce qui conduit à leur refroidissement. Dans les couches inférieures de l'atmosphère (la troposphère), l'air subit un brassage (par convection), ce qui entraîne une rupture de la stabilité mécanique de l'atmosphère. Pour quelles valeurs maximales du gradient de température de l'air l'atmosphère se trouvera-t-elle dans un état d'équilibre mécanique stable?

Solution. A l'équilibre mécanique la température τ, la densité ρ et la pression p de l'air ne dépendent que de l'altitude h au-dessus de la surface terrestre avec $p = C\rho\tau$, où la constante C ne dépend pas de h. Par conséquent,

lorsque h varie, on aura

$$\frac{dp}{p}=\frac{d\rho}{\rho}+\frac{d\tau}{\tau}.$$

A une altitude $h+dh$ la densité d'équilibre est donc

$$\rho(h+dh)=\rho(h)+d\rho=\rho+\frac{\rho}{p}\,dp-\rho\,\frac{d\tau}{\tau}. \qquad \text{(a)}$$

Supposons que par suite de perturbations aléatoires une petite masse d'air se déplace de l'altitude h à l'altitude $h+dh$. A l'intérieur de cette masse d'air la pression sera égale à la pression de l'air ambiant, ce qui implique que sa densité variera. Par suite de la faible conductibilité thermique de l'air, on peut admettre que le déplacement de cette petite masse d'air s'effectue de façon adiabatique, i.e. $p=\text{const}\,\rho^{\gamma}$. On en déduit que la variation de densité $d\rho^*$ de la masse d'air déplacée

$$\frac{dp}{p}=\gamma\frac{d\rho^*}{\rho},$$

et la densité elle-même

$$\rho^*(h+dh)=\rho(h)+d\rho^*=\rho+\frac{1}{\gamma}\,\frac{\rho}{p}\,dp. \qquad \text{(b)}$$

Supposons que $dh>0$, $\rho^*(h+dh)>\rho(h+dh)$. Dans ce cas la masse d'air déplacée, qui est plus lourde que l'air ambiant, reviendra dans sa position initiale, ce qui signifie que l'équilibre est stable. Pour $dh>0$ et $\rho^*(h+dh)<\rho(h+dh)$ la masse d'air déplacée étant plus légère que le milieu ambiant, s'élèvera toujours plus haut et l'équilibre sera alors instable. Des équations (a) et (b) on déduit la condition d'équilibre

$$\frac{1}{\gamma}\,\frac{\rho}{p}\,dp\geqslant\frac{\rho}{p}\,dp-\rho\,\frac{d\tau}{\tau}\quad\text{avec}\quad dh>0. \qquad \text{(c)}$$

A l'équilibre mécanique

$$\frac{dp}{dh}=-\rho g, \qquad \text{(d)}$$

où g est l'accélération en chute libre. En éliminant dp on obtient

$$\frac{d\tau}{dh}\geqslant-\frac{\tau}{p}\,\frac{\gamma-1}{\gamma}\,\rho g=-\frac{\tau}{p}\,\frac{C_p-C_V}{C_p}\,\rho g=-\frac{R\tau}{p}\,\frac{\rho g}{C_p},$$

ou

$$\frac{d\tau}{dh}\geqslant-\frac{g}{C_p}. \qquad \text{(e)}$$

L'égalité correspond à l'équilibre indifférent. La stratification correspondante de l'atmosphère est dite *adiabatique*. En posant pour l'air $C_p=1$ erg/(g·K) on trouve

$$\frac{d\tau}{dh}=-9{,}8\ \text{K/km}\approx-10\ \text{K/km}.$$

En fait le gradient de température adiabatique est, en valeur absolue, un peu plus petit, ce qui est principalement dû à la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air par suite de sa dilatation *).]

*) Voir Sivoukhine D. V., *Thermodynamique et physique moléculaire*, § 121, Ed. Mir, 1982 (Cours de physique générale, t. II), où cette question est traitée en détail.

2. Démontrer que pour un système homogène quelconque soumis de toutes parts à la même pression les compressibilités adiabatique et isotherme sont liées par la relation

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{adiab}} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau \frac{C_v}{C_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau \frac{1}{\gamma}.$$

Démonstration. D'après l'équation (1.64) on a pour l'adiabatique

$$d\tau + \frac{\gamma - 1}{(\partial V/\partial \tau)_p}\, dV = 0. \qquad \text{(a)}$$

D'autre part,

$$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_V dp. \qquad \text{(b)}$$

De (a) et (b) on déduit

$$\gamma \left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_V dp = 0. \qquad \text{(c)}$$

En utilisant l'identité $(\partial\tau/\partial V)_p\,(\partial V/\partial p)_\tau\,(\partial p/\partial \tau)_V = -1$, on trouve aussitôt la relation cherchée:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{adiab}} = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau.$$

3. Une tige de longueur l est étirée sous l'action d'une force P. En admettant que la déformation est élastique (ce qui revient à admettre que la longueur de la tige est fonction de P et de la température), montrer que les coefficients d'allongement adiabatique et isotherme $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial P}$ sont liés par la relation

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{\text{adiab}} = \frac{C_l}{C_P}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_\tau,$$

où C_l et C_P sont les capacités calorifiques de la tige respectivement à longueur constante et à effort de traction constant.

Solution. Lorsque la tige s'allonge de dl, le travail des forces élastiques de la tige est égal à $-P\,dl$; le premier principe de la thermodynamique s'écrit dans ce cas sous la forme

$$dQ = dE - P\,dl, \qquad \text{(a)}$$

où E est l'énergie de la tige. Récrivons (a) en termes des variables (l, τ) et des variables (P, τ) en introduisant la notation $(\partial E/\partial l)_\tau - P = \chi$:

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_l d\tau + \chi\, dl = \left\{\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_l + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_P\right\} d\tau + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_\tau dP.$$

De là, par définition de C_l et C_P, on a

$$C_l = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_l, \quad C_P = C_l + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_P. \qquad \text{(b)}$$

En récrivant (a) avec les variables (P, l), on trouve en utilisant (b)

$$dQ = C_P\left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_P dl + C_l\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_l dP.$$

Pour une transformation adiabatique $dQ = 0$, et par suite

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{\text{adiab}} = -\frac{C_l}{C_P}\frac{(\partial\tau/\partial P)_l}{(\partial\tau/\partial l)_P} = \frac{C_l}{C_P}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_\tau.$$

4. On provoque la torsion d'une tige d'un angle φ en lui appliquant un moment M. Trouver le rapport des « rigidités de torsion » $\partial M/\partial\varphi$ de la tige dans les transformations adiabatique et isotherme.

Solution. Dans le cas considéré le premier principe s'écrit sous la forme

$$dQ = dE - M\,d\varphi.$$

En remplaçant dans le résultat du problème précédent P par M et l par φ on obtient

$$\left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_{\text{adiab}} = \frac{C_M}{C_\varphi}\left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_\tau,$$

où C_M et C_φ sont les capacités calorifiques respectivement à moment constant et à angle de torsion constant qui sont liées par la relation

$$C_M = C_\varphi + \left\{\left(\frac{\partial E}{\partial\varphi}\right)_\tau - M\right\}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)_M.$$

Or $(\partial\varphi/\partial\tau)_{M=0} = 0$ puisque la tige non tordue ne fait que s'allonger à l'échauffement mais ne subit aucune torsion. Par suite, lorsque $M \to 0$, $C_M = C_\varphi$, d'où

$$\left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_{\text{adiab}} = \left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_\tau.$$

5. On sait que la vitesse c de propagation des ondes longitudinales dans les milieux élastiques (corde, corps solide, liquide, gaz, etc.) est donnée par une formule de la forme $c = \sqrt{k/\rho}$, où ρ est la densité et k un coefficient d'élasticité convenablement choisi $\left(\text{pour les liquides } k \text{ est la grandeur inverse de la compressibilité } -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\right)$. La propagation du son dans les liquides et les gaz peut être considérée en approximation comme une transformation adiabatique. Ainsi (comme il est démontré en hydrodynamique), la vitesse de propagation du son dans le liquide (le gaz) est $c = \sqrt{(\partial p/\partial\rho)_{\text{adiab}}}$. Calculer la vitesse du son dans un gaz en supposant connues son équation d'état $p = p\,(V, \tau)$ et ses capacités calorifiques C_p et C_v. Exprimer l'énergie interne ε et l'enthalpie h de l'unité de masse d'un gaz parfait monoatomique en termes de la vitesse du son en admettant que C_v et C_p ne dépendent pas de la température.

Solution. Partant de la relation thermodynamique $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{adiab}} = \frac{C_p}{C_v}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau$ (cf. problème n° 2 ci-dessus) et introduisant le volume molaire $V = M/\rho$ (M est la masse molaire du gaz), on obtient

$$c = V\sqrt{-\frac{C_p}{C_v M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau};$$

dans le cas particulier d'un gaz parfait pour lequel $pV = R\tau$,

$$c = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\frac{R\tau}{M}}.$$

Pour un gaz monoatomique $\varepsilon = C_v T/M$ et $h = C_p T/M$ (dans les expressions de ε et h on a omis certaines constantes additives non essentielles). En introduisant $\gamma = C_p/C_v$ et en remarquant que $C_p - C_v = R$, il vient

$$\varepsilon = c^2/\gamma\,(\gamma - 1), \qquad h = c^2/(\gamma - 1).$$

§ 12. Application du premier principe à l'écoulement stationnaire d'un gaz ou d'un liquide. Transformation de Joule-Thomson

Pour caractériser l'état d'un fluide en mouvement on doit pouvoir définir à tout instant et en tout point le vecteur vitesse $\mathbf{u}$, la densité ρ et la température. La pression s'exprime en fonction de la densité et de la température.

En appliquant les lois de mouvement de Newton on obtient trois équations pour les fonctions ci-dessus. L'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) = 0 \tag{1.68}$$

donne une quatrième équation; la cinquième équation requise pour calculer les cinq variables: u_x, u_y, u_z, ρ et τ se déduit de la loi de la conservation de l'énergie. Ainsi, en mécanique des milieux continus, l'équation exprimant la loi de la conservation de l'énergie est une *équation indépendante*, tandis qu'en mécanique du point (ou d'un système de points), l'équation de l'énergie est une conséquence des équations de mouvement de Newton.

Considérons le cas particulier de l'écoulement stationnaire d'un fluide (liquide ou gaz), i. e. le cas où en aucun point de l'espace l'état ne change en fonction du temps. Supposons qu'on peut négliger l'émission de la chaleur, autrement dit que le processus évolue de façon adiabatique. Ce processus ne sera pas quasi statique (réversible) car l'équilibre y est rompu et par conséquent les résultats du § 11 ne s'y appliquent pas.

Comme le mouvement du liquide est stationnaire, les lignes de courant ne changent pas au cours du temps. La condition de continuité du flux stationnaire s'exprime par ce que la masse du liquide passant par deux sections quelconques d'un tube de courant est toujours la même. Par conséquent, pour deux sections quelconques σ_1 et σ_2 on doit avoir

$$\rho_1 \sigma_1 u_1 = \rho_2 \sigma_2 u_2 \tag{1.69}$$

et en introduisant le volume massique v

$$\frac{\sigma_1 u_1}{v_1} = \frac{\sigma_2 u_2}{v_2}. \tag{1.70}$$

Ecrivons l'équation exprimant le premier principe pour l'écoulement adiabatique d'un fluide. L'énergie de la masse m du fluide

est égale à la somme de son énergie interne et de l'énergie cinétique:

$$E = m\,(\varepsilon\,(v,\,\tau) + u^2/2), \tag{1.71}$$

où $\varepsilon\,(v,\,\tau)$ est l'énergie interne massique. Le travail produit lors du mouvement du fluide est le travail des forces de pression à la surface de la masse m (on suppose qu'il n'y a ni force de pesanteur ni aucune autre force extérieure). Mais ce travail n'est pas égal à $p\,dV$ puisque la pression change d'un point à un autre du fluide (cela est essentiel dans le cas d'un fluide en mouvement).

Le travail produit par la masse m dans le temps dt est égal à la somme des travaux produits par la pression sur les sections σ_1 et σ_2 délimitant la masse m. Ce travail peut s'écrire de la manière suivante:

$$dW = (p_2\sigma_2u_2 - p_1\sigma_1u_1)\,dt. \tag{1.72}$$

Pour un élément infiniment petit m on a

$$p_2\sigma_2u_2 - p_1\sigma_1u_1 = dl\,\frac{\partial\,(p\sigma u)}{\partial l}, \tag{1.73}$$

où dl est la longueur du segment d'une ligne de courant occupé par la masse m. Comme l'écoulement est stationnaire

$$\frac{d\,(p\sigma u)}{dt} = u\,\frac{\partial\,(p\sigma u)}{\partial l}, \tag{1.74}$$

où d/dt est la dérivée par rapport au temps en un point lié à la masse en mouvement (« dérivée de substance ») et $\partial/\partial l$ la dérivée le long d'une ligne de courant (pour t constant). Par suite le travail fourni au cours du temps dt est

$$dW = \frac{dl\,dt}{u}\,\frac{d\,(p\sigma u)}{dt}. \tag{1.75}$$

En substituant (1.75) dans l'équation (1.13) qui est valable pour n'importe quelle transformation adiabatique, on obtient, compte tenu de (1.71) et (1.69),

$$m\,\frac{d\,(\varepsilon + u^2/2)}{dt} + \frac{dl}{u}\,\frac{d\,(p\sigma u)}{dt} = 0. \tag{1.76}$$

Comme de toute évidence $m = \sigma\,dl/v$, on trouve

$$d\,(\varepsilon + u^2/2) + (v/\sigma u)\,d\,(p\sigma u) = 0. \tag{1.77}$$

Puisque d'après (1.70) $d\,(\sigma u/v) = 0$, on a

$$d\,(p\sigma u) = d\,(pv\sigma u/v) = (\sigma u/v)\,d\,(pv), \tag{1.78}$$

$$d\,(\varepsilon + u^2/2 + pv) = 0. \tag{1.79}$$

En introduisant l'enthalpie massique $h = H/m$, l'équation (1.79) montre que le long d'une ligne de courant on a $d\,(h + u^2/2) = 0$.

Si l'écoulement est lent, u^2 est petit et pour un liquide en écoulement l'enthalpie massique est constante le long d'une ligne de courant :

$$h = \text{const.} \tag{1.80}$$

Il n'a pas été tenu compte du travail des forces de frottement interne (viscosité), mais ayant négligé u^2, on a rejeté tous les termes du même ordre de grandeur que ce travail, vu que le travail des forces de frottement effectué dans l'unité de temps est proportionnel au carré de la vitesse.

Appliquons le résultat qui vient d'être obtenu à l'*expérience de Joule-Thomson*. L'expérience de Joule avait pour objet de démontrer que l'énergie d'un gaz raréfié était indépendante de son volume (*loi de Joule*). En principe, on peut utiliser pour cela la détente adiabatique irréversible d'un gaz dans le vide. Dans ce cas l'énergie reste constante puisqu'aucun travail n'est produit. Si la température ne varie pas lors de cette détente, cela signifiera que l'énergie ne dépend pas du volume puisque $(\partial E/\partial \tau)\, d\tau + (\partial E/\partial V)\, dV = 0$ et si $d\tau = 0$, on aura

$$\frac{\partial E}{\partial V} = 0. \tag{1.81}$$

En pratique, comme la capacité calorifique du récipient contenant le gaz est grande devant celle du gaz lui-même, les résultats de l'expérience sont tellement imprécis qu'on ne peut en tirer aucune conclusion. C'est pour cela qu'on a utilisé à ces fins le cas de l'*écoulement adiabatique lent du gaz* que nous venons de décrire. Pour que l'écoulement soit lent, on a introduit un bouchon poreux dans le tube à travers lequel s'écoulait le gaz. Ce processus est dénommé *transformation de Joule-Thomson*. Dans l'expérience on déterminait les températures τ_1, τ_2 et les pressions p_1, p_2 des deux côtés du bouchon. Conformément au résultat obtenu plus haut, lors d'un écoulement lent l'enthalpie massique reste constante :

$$h\,(p_1, \tau_1) = h\,(p_2, \tau_2). \tag{1.82}$$

En posant que $\Delta p = p_2 - p_1$ et $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ sont petits, on a

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \tau}\right) \Delta\tau + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right) \Delta p = 0. \tag{1.83}$$

Par conséquent, dans la transformation de Joule-Thomson, l'enthalpie h reste constante. Cela permet d'affirmer que dans cette transformation le rapport $\Delta\tau/\Delta p$ est égal à la dérivée $(\partial\tau/\partial p)_H$. En remarquant que $\partial h/\partial \tau = c_p$, on tire de (1.83)

$$\Delta\tau = -\frac{\partial h/\partial p}{c_p}\, \Delta p. \tag{1.84}$$

Pour les gaz que l'on pouvait assimiler à un gaz parfait, l'expérience a donné que $\Delta\tau = 0$ et par suite

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\tau = 0. \tag{1.85}$$

Il en découle que l'énergie du gaz parfait ne dépend pas de son volume. En effet, pour un gaz vérifiant l'équation de Clapeyron $pv = R\tau$ (R étant rapporté à l'unité de masse choisie), on a

$$h = \varepsilon(v, \tau) + pv = \varepsilon(v, \tau) + R\tau, \tag{1.86}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\tau = \frac{\partial \varepsilon(v, \tau)}{\partial V}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau. \tag{1.87}$$

Comme $(\partial v/\partial p)_\tau \neq 0$, il résulte de (1.85) que

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\tau = 0. \tag{1.88}$$

C'est l'expression de la loi de Joule: *l'énergie du gaz parfait ne dépend que de la température.*

§ 13. Deuxième principe de la thermodynamique. Enoncé du principe fondamental

Le deuxième principe de la thermodynamique constitue en fait tout un ensemble de propositions relatives, d'une part, aux états d'équilibre et, d'autre part, aux transformations évoluant dans les systèmes physiques. Historiquement, ce principe a été déduit d'une analyse du fonctionnement des machines thermiques (S. Carnot, 1827).

Nous prendrons pour point de départ le principe fondamental qui résulte de la généralisation des données expérimentales et qui affirme qu'il est impossible de créer un perpetuum mobile de seconde espèce. Nous l'énoncerons sous la forme suivante.

Il est impossible de fabriquer une machine thermique qui produirait un travail positif rien qu'en refroidissant un seul corps, tous les autres corps restant inchangés.

Cette proposition exclut donc toute possibilité pour un corps ou un système de corps de réaliser une transformation telle que:

1) le système accomplit un travail positif;

2) tous les corps, sauf un seul, retrouvent leur état initial à la fin de la transformation;

3) un seul corps se refroidit lors de la transformation, autrement dit cède de la chaleur, ou ce qui revient au même, sa température s'abaisse sans aucun autre changement d'état.

Pour un *système thermiquement homogène* (système dont toutes les parties se trouvent à la même température) l'impossibilité de fabri-

quer un perpetuum mobile de seconde espèce implique deux conséquences importantes.

1. *Si le système effectue un cycle de transformations isothermes et retourne à son état initial, le travail produit ne peut être positif.*

On peut en effet réaliser une transformation isotherme de telle sorte qu'en plus du corps considéré (à température uniforme) y participe encore un seul autre corps — un thermostat à température fixe. Le travail W produit lors d'un *cycle* est égal à la quantité de chaleur empruntée au thermostat; par conséquent, si le travail était positif, celui-ci serait produit aux dépens du refroidissement d'un seul corps — le thermostat, et on aurait réalisé un perpetuum mobile de seconde espèce. Si le cycle est formé de transformations isothermes *réversibles*, le travail produit est égal à zéro, $W = 0$, puisque dans ce cas les transformations directe et inverse sont toutes deux réalisables et si le travail W de l'une est négative, le travail W de l'autre devrait être positive, ce qui est impossible.

2. *Pour tout système thermiquement homogène, il existe des états auxquels le système ne peut pas parvenir, en partant d'un état donné, à l'aide d'une transformation adiabatique* *).

En effet, si on pouvait parvenir à tous les états par des transformations adiabatiques, on pourrait imaginer le cycle suivant.

A l'aide d'une transformation isotherme, on fait passer tout d'abord le système de son état initial 1 dans un état 2 qui est tel que le système reçoit une quantité *positive* de chaleur Q_{12} et fournit un certain travail W_{12}. Ensuite on fait subir au système une transformation adiabatique que le ramène dans l'état initial 1 (ce qui est possible avec les hypothèses faites). Lorsque le système décrit ce cycle, le travail fourni est égal à la quantité de chaleur qu'il a reçu lors de sa partie isotherme:

$$Q_{12} = E_2 - E_1 + W_{12}. \tag{1.89}$$

En notant W'_{21} le travail fourni pendant la transformation adiabatique, on a

$$0 = E_1 - E_2 + W'_{21}, \tag{1.90}$$

et le travail produit au cours du cycle tout entier est

$$W = W_{12} + W'_{21} = Q_{12} > 0. \tag{1.91}$$

S'il était possible de parvenir à n'importe quel état par une transformation adiabatique, le parcours du cycle décrit permettrait de produire un travail positif en n'empruntant de la chaleur lors de la transformation isotherme qu'à un seul corps dont la température s'abaisserait.

---

*) L'énoncé de cette proposition a été donné par Carathéodory K. in Math. Ann., 1909, v. 67, p. 355.

Le fait que ces conséquences se rapportent à un système thermiquement homogène est tout à fait essentiel. Cette limitation présuppose en effet qu'il n'y a pas de parois de séparation adiabatiques à l'intérieur du système, en présence desquelles les parties du système délimitées par ces parois auraient, même à l'état d'équilibre, des températures différentes. Il est facile de s'assurer que la démonstration des deux conséquences examinées ci-dessus s'appuyait sur l'hypothèse de l'homogénéité thermique, car autrement il n'aurait pas été possible d'invoquer des transformations isothermes. On connaît des exemples de systèmes thermiquement non homogènes pour lesquels le principe d'irréalisabilité des transformations adiabatiques n'est pas respecté *). Ce principe ne s'applique donc pas aux systèmes thermiquement non homogènes.

---

*) Voir Afanassieva-Ehrenfest T. A., J. prikl. Fis., 1928, t. 5, nos 3-4, p. 3 (en russe).

CHAPITRE 2

THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS QUASI (RÉVERSIBLES) ET DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE

§ 14. Transformations isothermes réversibles. Energie libre d'un système

Avant de passer à la formulation mathématique du second principe de la thermodynamique dans le cas général des transformations réversibles, on considérera un cas particulier des transformations réversibles, celui des transformations isothermes. En vertu des résultats obtenus dans le § 13, le travail produit dans un cycle fermé est égal à zéro. Il s'ensuit que si le nombre de paramètres extérieurs est plus grand que un, on peut en déduire plusieurs conséquences.

Si le système ne possède qu'un seul paramètre extérieur (par exemple dans le cas de la dilatation d'un gaz, ce paramètre unique est le volume V), le travail est égal à

$$W = \int p(V, \tau)\, dV. \tag{2.1}$$

Dans le cas d'une transformation isotherme $\tau = \text{const}$, et pour un cycle fermé l'intégrale figurant dans (2.1) est toujours égale à zéro; l'application du second principe ne saurait donner aucun résultat nouveau. Mais dans le cas général où le nombre de paramètres extérieurs est supérieur à un, le travail est égal à

$$W = \int \sum_{i=1}^{n} A_i\, da_i, \tag{2.2}$$

où $A_i = A_i(a_1, \ldots, a_n, \tau)$.

En vertu des théorèmes généraux relatifs aux intégrales curvilignes, il résulte de l'égalité à zéro du travail fourni le long d'un trajet fermé (avec $\tau = \text{const}$) que *le travail fourni dans une transformation isotherme quasi statique ne dépend pas du chemin suivi pour passer d'un état à un autre* et qu'en conséquence l'expression intégrée est la différentielle totale d'une certaine fonction univoque de $a_1, \ldots, a_n$ (et dépendant en plus de la température τ qui joue ici le rôle de paramètre). On peut donc écrire

$$dW = A_1\, da_1 + \ldots + A_n\, da_n = -d\Psi(a_1, \ldots, a_n, \tau) = \\ = -\sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_i}\, da_i. \tag{2.3}$$

Cette égalité est vérifiée si la température est constante, ce qui signifie que $d\Psi$ est une différentielle calculée pour $\tau = \text{const}$.

La fonction d'état $\Psi(a_1, \ldots, a_n, \tau)$ du système est appelée *énergie libre*.

L'énergie libre Ψ joue dans les transformations isothermes le même rôle que l'énergie potentielle joue en mécanique.

L'énergie libre est le potentiel des forces s'exerçant dans le système considéré. Notons que provisoirement l'énergie libre Ψ est définie à une fonction additive de la température près, comme le montre l'expression (2.3). Si on remplace Ψ par $\Psi + f(\tau)$, où $f(\tau)$ est une fonction quelconque de la température, l'égalité (2.3) reste vérifiée ($d\tau = 0$).

Examinons quelques exemples dont l'étude permet de préciser la signification physique de l'énergie libre.

1. *Déformation d'un corps solide élastique.* On dit généralement que le travail est, dans ce cas, égal à la diminution de l'énergie « potentielle ». Il importe cependant de préciser si la transformation se réalise dans des conditions adiabatiques ou isothermes. Dans une transformation adiabatique le travail est égal à la diminution de l'*énergie interne du corps*, tandis que dans le cas d'une transformation isotherme il est égal à la diminution de l'*énergie libre*. Si les effets thermiques sont négligeables, on ne notera aucune différence entre ces deux transformations.

Dans le cas d'une déformation isotherme, l'énergie libre est ce qu'on appelle usuellement l'*énergie de déformation élastique*.

2. *Gaz parfait.* Dans ce cas $p = R\tau/V$, où τ est la température exprimée dans l'échelle du gaz parfait. On a

$$(d\Psi(V, \tau))_\tau = -p\,dV, \tag{2.4}$$

d'où

$$\frac{\partial \Psi}{\partial V} = -p = -\frac{R\tau}{V}; \tag{2.5}$$

en intégrant on trouve l'énergie libre:

$$\Psi = -R\tau \ln V + f(\tau). \tag{2.6}$$

L'énergie totale, ou ce qui revient au même, l'énergie interne est donnée par

$$E = \int C_v(\tau)\,d\tau. \tag{2.7}$$

Pour un gaz monoatomique ($C_v = \text{const}$) l'énergie

$$E = C_v\tau + \text{const} \tag{2.8}$$

ne dépend pas du volume (à la différence de l'énergie libre Ψ). On voit donc que dans ce cas Ψ et E sont des fonctions d'état complètement différentes.

3. *Diélectrique placé dans un champ électrostatique.* On sait que la densité d'énergie du champ est égale à $\varepsilon E^2/8\pi$. En fait il s'agit de la densité d'*énergie libre*. En effet la permittivité diélectrique ε dépend non seulement de la densité du corps, mais aussi de la température. Or, pour établir la formule de l'énergie du champ, on calcule le travail en admettant que ε est constant, ce qui implique que la démonstration se rapporte à une transformation isotherme. Il s'ensuit que dans le cas général, où ε dépend de la température, $\varepsilon E^2/8\pi$ représente la densité d'*énergie libre*. Lorsque ε ne dépend pas de la température, l'énergie libre et l'énergie totale du champ électrique sont égales.

4. *Energie de la tension superficielle des gouttes.* On calcule cette énergie en envisageant une transformation isotherme. Le travail accompagnant l'accroissement de la surface S d'une goutte est donné par

$$-\alpha\, dS = -d\Psi, \tag{2.9}$$

où la tension superficielle α est une fonction de la température, de sorte que $\Psi = \alpha S$ est l'énergie libre.

Etablissons maintenant les formules générales.

On peut récrire l'équation (2.3) de la façon suivante:

$$A_1\, da_1 + \ldots + A_n\, da_n = (-d\Psi)_\tau = \\ = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial a_1}\, da_1 + \ldots + \frac{\partial\Psi}{\partial a_n}\, da_n\right). \tag{2.10}$$

Comme $a_1, \ldots, a_n$ sont des variables indépendantes

$$A_i = -\frac{\partial\Psi}{\partial a_i}, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{2.11}$$

Les égalités (2.11) ont été déduites de l'équation (2.10) qui s'applique aux transformations isothermes. Or ces égalités établissent des relations entre les dérivées *partielles* $\partial\Psi/\partial a_i$ (pour τ constant) et les forces généralisées A_i et concernent de toute évidence non plus la transformation, mais un *état d'équilibre* quelconque correspondant à des valeurs déterminées de a_i et τ (il s'agit d'états d'équilibre puisqu'ils résultent de la considération de *transformations quasi statiques*).

Il résulte de (2.11) que

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_k} = \frac{\partial A_k}{\partial a_i}. \tag{2.12}$$

On peut déduire de ces relations les mêmes conséquences qu'on déduit en mécanique de l'existence de l'énergie potentielle d'un système.

A titre d'exemple, considérons d'abord un problème de mécanique. Une particule est soumise à l'action d'une force, conformément à la loi de Hooke:

$$X = \alpha x + \beta y, \quad Y = \gamma x + \delta y, \tag{2.13}$$

où x, y sont les composantes du déplacement de la particule et X, Y les composantes correspondantes de la force appliquées à la particule.

Comme la force élastique est à potentiel, on a $\beta = \gamma$. En effet on a dans ce cas

$$X = -\frac{\partial \Pi}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial \Pi}{\partial y}, \tag{2.14}$$

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \tag{2.15}$$

Mais comme

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \beta, \quad \frac{\partial Y}{\partial x} = \gamma, \tag{2.16}$$

$$\beta = \gamma. \tag{2.17}$$

Cela signifie que si pour un déplacement donné le long de l'axe y on voit apparaître une force qui possède une composante déterminée le long de l'axe x, on verra apparaître une force ayant la même composante suivant y pour un déplacement égal le long de l'axe x.

Examinons maintenant de ce point de vue l'*effet piézoélectrique* qui consiste en ce que l'application d'une pression sur certains cristaux, tel que le quartz, y fait apparaître une polarisation électrique proportionnelle à la contrainte élastique mécanique appliquée.

Soient E l'intensité du champ électrique, σ la contrainte élastique, P la polarisation électrique et γ la déformation ; on peut écrire alors la relation

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E + \alpha\sigma. \tag{2.18}$$

Le second terme caractérise (pour un cristal piézoélectrique) la dépendance de la polarisation avec la contrainte, tandis que le premier terme représente la polarisation ordinaire apparaissant sous l'action du champ électrique appliqué.

Pour les cristaux piézoélectriques, on connaît l'effet inverse: lorsqu'on les soumet à l'action d'un champ électrique, le cristal subit une déformation. Pour les champs et les contraintes faibles, on peut utiliser la relation linéaire siuvante:

$$\gamma = \frac{\sigma}{M} + \beta E, \tag{2.19}$$

où M est le module d'élasticité ; le premier terme exprime la loi de Hooke.

Le travail par unité de volume produit par la déformation et la polarisation du corps est égal à

$$-\sigma\, d\gamma - E\, dP = (d\Psi)_t. \tag{2.20}$$

Ajoutons et retranchons $\gamma\, d\sigma + P\, dE$ dans le premier membre:

$$\gamma\, d\sigma + P\, dE = d\,(\Psi + \sigma\gamma + PE). \tag{2.21}$$

Il en résulte que

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial E}\right)_\sigma = \beta = \left(\frac{\partial P}{\partial\sigma}\right)_E = \alpha. \tag{2.22}$$

Cette formule signifie que si $\alpha \neq 0$, i. e. si sous la contrainte une polarisation — l'effet piézoélectrique apparaît dans le corps, on doit avoir $\beta \neq 0$. Par conséquent, si on place le corps dans un champ électrique, il sera déformé (*effet piézoélectrique inverse*).

§ 15. Théorèmes mathématiques relatifs au facteur intégrant des formes linéaires aux différentielles totales

Pour les démonstrations et formulations ultérieures, il est utile de remémorer les principaux théorèmes concernant les équations aux diffrentielles totales. Les démonstrations et les énoncés de ces théorèmes sont donnés dans les cours de mathématiques, aussi on ne donnera ici que les résultats qu'on aura à utiliser dans ce qui suit.

On appelle forme linéaire aux différentielles totales des variables $x_1, \ldots, x_m$ les expressions de la forme

$$\omega_m = X_1 dx_1 + \ldots + X_m dx_m, \tag{2.23}$$

où $X_i = X_i\,(x_1, \ldots, x_m)$ sont les fonctions des variables $x_1, \ldots, x_m$.

On sait *) que le *facteur intégrant* de l'expression de ω_m est une fonction $\mu\,(x_1, \ldots, x_m)$ telle que $\mu\omega_m$ soit égal à la différentielle totale d'une certaine fonction $\sigma\,(x_1, \ldots, x_m)$ des variables $x_1, \ldots, x_m$:

$$\mu\,(X_1 dx_1 + \ldots + X_m dx_m) = d\sigma\,(x_1, \ldots, x_m). \tag{2.24}$$

Toute fonction de la forme $\mu_1 = \mu f\,(\sigma)$ sera aussi un facteur intégrant. Si le nombre de variables est $m = 2$, le facteur intégrant existe toujours **). Lorsque m est plus grand que deux, l'expression de ω_m peut avoir un facteur intégrant qui transforme ω_m en une différentielle totale ou bien ne peut en avoir. Pour $m = 3$, les deux cas sont possibles ***). Si l'égalité

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + \\ + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0 \tag{2.25}$$

---

*) Voir, par exemple, Stépanov V. V., *Cours d'équations différentielles*, 6e édition. Moscou, Gostekhizdat, 1953, ch. II, § 3, ch. IX, § 2.

**) Ibidem, ch. II, § 3.

***) Ibidem, ch. IX, § 2.

est vérifiée, le facteur intégrant existe, et dans le cas contraire, il n'existe pas. Dans le premier cas, en multipliant l'équation

$$\omega_3 \equiv X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3 = 0 \qquad (2.26)$$

par le facteur intégrant μ, l'équation se laisse mettre sous la forme

$$\mu\,(X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3) = d\sigma\,(x_1, x_2, x_3) = 0, \qquad (2.27)$$

et son intégrale est de la forme

$$\sigma\,(x_1, x_2, x_3) = \text{const.}$$

On peut donc dire que dans ce cas les intégrales de l'équation (2.26) constituent une famille de surfaces dans l'espace x_1, x_2, x_3.

Si la condition (2.25) n'est pas satisfaite, l'équation (2.26) sera intégrée non pas par une, mais par deux équations contenant une fonction arbitraire, ce qui correspond à une ligne dans l'espace x_1, x_2, x_3.

Dans le cas où l'intégrale de l'équation (2.26) est représentée par une surface, on ne peut, sans compromettre l'équation (2.26), se déplacer d'un point donné (x_1, x_2, x_3) de l'espace qu'en des points appartenant à la même surface; les points qui n'appartiennent pas à cette surface ne peuvent être atteints par cette méthode.

Dans le cas où l'équation (2.26) est intégrée par une ligne, on peut utiliser la fonction arbitraire faisant partie de l'équation de cette ligne pour faire passer cette dernière par deux points quelconques de l'espace. Il s'ensuit qu'on peut se déplacer d'un point donné en n'importe quel point de l'espace par une voie qui vérifie la conditions $\omega_3 = 0$.

Cette dernière possibilité subsiste même si le nombre de variables est supérieur à trois. Dans ce cas aussi l'équation $\omega_m = 0$ peut posséder un facteur intégrant ou bien on peut relier deux points quelconques de l'espace par une courbe satisfaisant à l'équation $\omega_m = 0$.

§ 16. Equation fondamentale de la thermodynamique des transformations réversibles

On se propose de démontrer dans ce paragraphe que pour les transformations réversibles évoluant dans les systèmes thermiquement homogènes le deuxième principe de la thermodynamique se laisse ramener à deux propositions suivantes.

1. *La quantité de chaleur qu'un système reçoit dans une transformation réversible possède toujours des facteurs intégrants.*

2. *Parmi les facteurs intégrants de l'expression de dQ il en existe un qui ne dépend que de la température du système.*

En notant $T = T\,(\tau)$ la quantité inverse de ce facteur, les deux assertions ci-dessus se laissent exprimer par l'égalité

$$dQ = T\,(\tau)\,dS\,(a_1, \ldots, a_n, \tau), \qquad (2.28)$$

où $S = S(a_1, \ldots, a_n, \tau)$ est une certaine fonction d'état du système (comme on n'envisage que des transformations réversibles, i.e. quasi statiques, l'équilibre thermodynamique règne à chaque étape et l'état du système est complètement défini par les variables $a_1, \ldots, a_n, \tau$).

Procédons à la démonstration de ces assertions.

La quantité de chaleur dQ que le système reçoit lors d'une transformation réversible est

$$dQ = dE + dW; \tag{2.29}$$

comme

$$dW = \sum A_i \, da_i, \tag{2.30}$$

on a

$$dQ = \sum \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i \right) da_i + \frac{\partial E}{\partial \tau} d\tau. \tag{2.31}$$

Utilisons les résulats exposés au § 14. Remarquons tout d'abord que l'expression (2.3) qui y a été établie pour le travail

$$dW = -\sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_i} da_i \tag{2.32}$$

s'applique non seulement aux transformations isothermes, mais également à *toutes les transformations réversibles*. Cela tient, premièrement, à ce que l'expression du travail fourni dans n'importe quelle transformation ne contient pas la différentielle de la température et, deuxièmement, à ce que les égalités (comme il est indiqué au (§ 14)

$$A_i = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_i} \tag{2.33}$$

sont vérifiées pour n'importe quel état d'équilibre et par conséquent pour chacune des étapes d'une transformation réversible.

On peut donc exprimer le travail de n'importe quelle transformation quasi statique par une relation de la forme

$$dW = -d\Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} d\tau. \tag{2.34}$$

Ici $d\Psi = \sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_i} da_i + \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} d\tau$ est la différentielle totale de $\Psi(a_i, \tau)$. Comme déjà indiqué au § 14 l'énergie libre a jusqu'ici été définie à une fonction de température additive près, provisoirement arbitraire.

En vertu de (2.34), l'expression de la quantité de chaleur reçue par le système peut s'écrire sous la forme

$$dQ = dE + dW = d(E - \Psi) + \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} d\tau. \tag{2.35}$$

Introduisons les notations

$$G = E - \Psi, \quad \sigma = -\frac{\partial \Psi}{\partial \tau}. \tag{2.36}$$

(La fonction G est parfois appelée « énergie liée ».) Avec ces notations

$$dQ = dG - \sigma\, d\tau. \tag{2.37}$$

L'expression (2.31) contient $n + 1$ variables: $a_1, \ldots, a_n, \tau$ (E et A_i sont des fonctions données de ces variables). En mettant à profit la conséquence tirée du second principe pour les transformations isothermes, on a réussi à exprimer dQ par l'équation (2.37) qui ne contient que *trois* variables: G, τ, σ. Dans ce qui suit on pourra donc utiliser les propriétés des formes linéaires aux différentielles de trois variables; ces propriétés sont plus simples que celles des formes de $n + 1$ variables *).

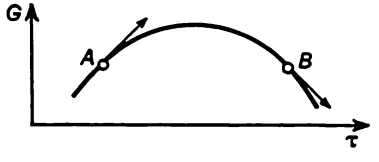


Fig. 2

Considérons l'équation de l'adiabatique

$$dG - \sigma\, d\tau = 0. \tag{2.38}$$

Deux cas sont à envisager.

Dans le premier cas, G, σ et τ sont des variables indépendantes et l'équation $dQ = 0$ s'intègre à l'aide de deux équations, i.e. par une ligne. Posons en effet $G = g(\tau)$ (ce qui est admissible puisque les variables sont indépendantes); d'après (2.38) on a alors $\sigma = g'(\tau)$. C'est l'équation d'une ligne dans l'espace tridimensionnel des variables G, σ et τ. Dans ce cas, le principe d'existence d'états adiabatiquement irréalisables est mis en défaut. Pour le comprendre, utilisons la représentation graphique dans le plan G, τ (fig. 2). A chaque état du système correspond un point (G, τ) avec une direction donnée $\sigma = g'(\tau) = dG/d\tau$. Comme g est une fonction *arbitraire*, on peut toujours faire passer dans le plan G, τ une ligne entre deux points A

*) Il n'est pas du tout nécessaire de ramener le problème au cas de trois variables; si on le fait, ce n'est que pour éviter d'utiliser le théorème concernant les intégrales des équations de la forme $\omega_{n+1} = 0$ avec $n > 2$ (cf. § 15), dont la démonstration est rarement donnée dans les cours de mathématiques. Carathéodory C. (Math. Ann., 1909, v. 67, p. 355) a montré que l'application de ce théorème conduit directement à l'existence du facteur intégrant.

et B quelconques ayant des directions données. Or cela signifie justement qu'on peut passer d'un état quelconque (τ, G, σ) dans un autre état à l'aide d'une transformation adiabatique, tout en respectant l'équation $dQ = 0$.

Envisageons le deuxième cas possible où l'une des variables est fonction des deux autres:

$$G = g(\sigma, \tau). \tag{2.39}$$

L'expression de dQ se ramenera alors à l'expression à deux variables indépendantes:

$$dQ = \frac{\partial g(\sigma, \tau)}{\partial \sigma} d\sigma + \left[\frac{\partial g(\sigma, \tau)}{\partial \tau} - \sigma\right] d\tau. \tag{2.40}$$

On sait que dans le cas de deux variables indépendantes il existe toujours un facteur intégrant, ce qui permet de trouver une fonction μ telle que $\mu\, dQ = d\eta$, ou en posant $\mu = 1/\Lambda$ (Λ étant le « diviseur intégrant »), $dQ = \Lambda\, d\eta$ et $\eta = \eta(\sigma, \tau)$, $\Lambda = \Lambda(\sigma, \tau)$ sont des fonctions de σ et τ. Dans ce cas l'équation de la transformation adiabatique se laisse intégrer par une seule relation et a pour intégrale

$$\eta(\sigma, \tau) = C, \tag{2.41}$$

qui ne contient qu'une seule constante arbitraire C. Il s'ensuit qu'étant donné un état vérifiant cette équation pour une valeur déterminée de C, on ne pourra passer à l'aide d'une transformation adiabatique réversible qu'à des états vérifiant la condition (2.41) avec la même valeur de C. Il existe dans ce cas des états inaccessibles pour les transformations adiabatiques.

Jusqu'ici on a démontré seulement: 1) que l'expression de dQ possédait un facteur intégrant; 2) que G, σ et τ étaient liés par une certaine relation

$$G = g(\sigma, \tau), \tag{2.42}$$

qui, en introduisant les valeurs de G et σ, peut s'écrire sous la forme

$$E - \Psi = g\left(-\frac{\partial \Psi}{\partial \tau}, \tau\right), \tag{2.43}$$

où g est une fonction des variables σ et τ non encore définie.

Passons à la démonstration de la seconde proposition. Démontrons que parmi les facteurs intégrants de l'expression de dQ il en existe un qui ne dépend que de la température et qui, de plus, est une fonction *universelle* de la température *).

Considérons un système composé de deux parties. Son énergie totale E est égale à la somme des énergies des parties:

$$E = E_1 + E_2. \tag{2.44}$$

*) L'idée de la démonstration est équivalente aux résultats obtenus initialement par N. N. Schiller (Compte rendu de la Société physico-mathématique de l'Université de Kiev, 1897, p. 1) et repris ensuite par Carathéodory.

Cela étant, on entend évidemment que les énergies sont additives (on ne tient pas compte de l'énergie d'interaction mutuelle). L'énergie libre du système est aussi égale à la somme des énergies libres de ses parties, ce qui permet de la considérer comme une grandeur additive. En effet, à température constante, la variation d'énergie libre est égale au travail (négatif) fourni par le système et celui-ci est égal à la somme des travaux fournis par ses parties constitutives. On peut étendre cette propriété à l'énergie libre elle-même qui contient encore une fonction arbitraire de la température, à condition de considérer que cette fonction pour le moment parfaitement arbitraire est une grandeur additive. En notant Ψ, Ψ_1 et Ψ_2 les énergies libres du système et de ses parties, on écrira donc

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2. \tag{2.44'}$$

En dérivant par rapport à τ on obtient

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\Psi = \frac{\partial}{\partial\tau}\Psi_1 + \frac{\partial}{\partial\tau}\Psi_2 \tag{2.45}$$

ou avec les notations adoptées

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \tag{2.46}$$

Il en résulte que la grandeur $G = E - \Psi$ est elle aussi une grandeur additive:

$$G = G_1 + G_2. \tag{2.47}$$

Ecrivons la condition (2.42) pour le système et ses parties

$$G = g(\sigma, \tau),\ G_1 = g_1(\sigma_1, \tau),\ G_2 = g_2(\sigma_2, \tau). \tag{2.48}$$

On tire de (2.48), (2.47) et (2.46)

$$g(\sigma_1 + \sigma_2, \tau) = g_1(\sigma_1, \tau) + g_2(\sigma_2, \tau).$$

Pour trouver une solution à cette équation fonctionnelle, dérivons-la par rapport à σ_2 et σ_1 (comme τ est constant, on l'omettra dans les écritures):

$$g'(\sigma_1 + \sigma_2) = g_2'(\sigma_2),\ g'(\sigma_1 + \sigma_2) = g_1'(\sigma_1).$$

Ainsi $g_2'(\sigma_2) = g_1'(\sigma_1)$. Or cette égalité ne peut avoir lieu que si les dérivées g_2' et g_1' ne dépendent pas de σ_1 et σ_2, ce qui signifie que

$$g_1'(\sigma_1) = g_2'(\sigma_2) = g'(\sigma_1 + \sigma_2) = \alpha(\tau). \tag{2.49}$$

La fonction g' ne dépend donc que de la température. Puisque les équations (2.49) peuvent être écrites pour deux systèmes quelconques, il s'ensuit que $\alpha(\tau)$ est une *fonction universelle* de τ. La formule (2.49) contient trois équations qui, après résolution, donnent

$$g_1(\sigma_1) = \alpha(\tau)\sigma_1 + \beta_1(\tau),\ g_2(\sigma_2) = \alpha(\tau)\sigma_2 + \beta_2(\tau),$$
$$g(\sigma) = \alpha(\tau)\sigma + \beta(\tau). \tag{2.50}$$

Comme $g = g_1 + g_2$, on obtient

$$\alpha(\tau)(\sigma_1 + \sigma_2) + \beta(\tau) = \alpha(\tau)(\sigma_1 + \sigma_2) + \beta_1(\tau) + \beta_2(\tau).$$

Cela implique qu'on doit avoir la condition suivante:

$$\beta(\tau) = \beta_1(\tau) + \beta_2(\tau). \tag{2.50'}$$

En substituant $\sigma = (G - \beta)/\alpha$ dans (2.37) [conformément à (2.48) et (2.50)], on trouve

$$dQ = dG - \sigma\, d\tau = dG - \frac{G-\beta}{\alpha} d\tau.$$

Cette expression (ne contenant que deux variables G et τ) possède un diviseur intégrant T, de sorte que

$$\frac{1}{T}\left(dG - \frac{G-\beta}{\alpha} d\tau\right) = dS,$$

où dS est une différentielle totale. Il est facile de s'assurer que dS sera une différentielle totale si $T = T(\tau)$ est une fonction de τ seul, et si

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\tau}{\alpha(\tau)}, \tag{2.51}$$

de sorte que

$$T = C \exp\left\{\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{d\tau}{\alpha(\tau)}\right\}. \tag{2.52}$$

En effet, on a alors

$$dS = \frac{dG}{T} - \frac{G\, dT}{T^2} + \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}$$

et

$$S = \frac{G}{T} + \int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}. \tag{2.53}$$

Puisque α est une fonction universelle de la température τ, T sera aussi une fonction *universelle* (i. e. la même pour tous les corps) τ. La grandeur T est la température dans l'*échelle thermodynamique absolue de Kelvin.*

On a démontré ainsi que $1/T$ est le facteur intégrant de dQ, et par conséquent

$$dQ = T\, dS. \tag{2.54}$$

S étant une fonction de σ et τ, et comme les $\sigma = -\partial\Psi/\partial\tau$ sont des fonctions de $a_1, \ldots, a_n, \tau$, S est une fonction d'état du système, i. e. une fonction des paramètres extérieurs a_i et de la température τ: $S = S(a_1, \ldots, a_n, \tau)$. Cette fonction est appelée *entropie des corps.*

On est arrivé ainsi à la conclusion suivante.

Dans une transformation réversible, la quantité élémentaire de chaleur dQ reçue par le système est égale au produit de la température absolue T par la différentielle de l'entropie.

Problème

Deux gaz parfaits pris chacun en quantité d'une mole et ayant des capacités calorifiques C_{v1} et C_{v2} différentes sont séparés par un piston adiabatiquement glissant. Démontrer que pour ce système thermiquement non homogène (il s'agit d'un système dont les parties ont à l'équilibre des températures différentes) dQ n'a pas de facteur intégrant (exemple donné par T. A. Afanassieva-Ehrenfest).

Solution. En utilisant l'équation d'état $pV = RT$ et en remarquant que $p_1 = p_2$ (équilibre), on obtient

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = C_{v1}\,dT_1 + p\,dV_1 + C_{v2}\,dT_2 + p\,dV_2 = \\ = (C_{v1} + R)\,dT_1 + (C_{v2} + R)\,dT_2 - (R/p)\,(T_1 + T_2)\,dp. \qquad \text{(a)}$$

Appliquons à cette forme différentielle linéaire la condition d'existence d'un facteur intégrant:

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0, \qquad \text{(b)}$$

où $x_1 = T_1$, $x_2 = T_2$, $x_3 = p$, $X_1 = C_{v1} + R$, $X_2 = C_{v2} + R$, $X_3 = -(R/p)\,(T_1 + T_2)$. On se rend bien compte que la condition (b) n'est pas vérifiée puisque le premier membre de (b) est égal à $(R/p)\,(C_{v2} - C_{v1})$, quantité non nulle par hypothèse.

Cet exemple montre que pour les systèmes dont les différentes parties peuvent avoir, à l'équilibre, des températures différentes grâce à la présence de cloisons adiabatiques, dQ ne possède généralement pas de facteur intégrant.

§ 17. L'entropie. Egalité de Clausius. Conséquences tirées de l'équation fondamentale de la thermodynamique des transformations réversibles pour les états d'équilibre

Dans le paragraphe précédent, on a introduit deux nouvelles fonctions d'état — l'*entropie* et la *température absolue*. Examinons d'abord l'entropie et établissons les conséquences qu'on peut tirer de son existence. L'équation fondamentale obtenue

$$dQ = T\,dS \qquad (2.55)$$

peut s'écrire

$$T\,dS = dE + \sum_{i=1}^{n} A_i\,da_i. \qquad (2.56)$$

C'est l'expression mathématique la plus générale du second principe pour les transformations réversibles. En intégrant (2.56) on obtient une expression de l'entropie:

$$S - S_0 = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{1}{T}\left(dE + \sum A_i\,da_i\right). \qquad (2.57)$$

La constante S_0 n'a aucune signification physique et sa valeur dépend du choix de l'état initial. Il s'ensuit que l'entropie est définie à une constante arbitraire près.

Puisque pour tous les états physiquement admissibles l'énergie E et les forces extérieures A_i sont des fonctions d'état univoques, continues et bornées, pour tous les états (pour lesquels $T \neq 0$) l'entropie S est une fonction univoque de $a_1, \ldots, a_n, T$. Par conséquent, pour tout cycle de transformations réversibles l'intégrale $\oint \frac{1}{T}(dE + \sum A_i da_i)$, étant une intégrale suivant le contour fermé d'une différentielle totale d'une fonction univoque, doit être égale à zéro. Ainsi, pour un cycle de transformations réversibles

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \qquad (2.58)$$

Cette relation est appelée *égalité de Clausius.*

Toute transformation adiabatique réversible est une transformation isentropique qui évolue à entropie constante du corps. En effet, il résulte de $dQ = 0$ que $S(a, \tau) = \text{const}$. En effet, il résulte de $dQ = 0$ que $S(a, \tau) = \text{const}$. Cette équation représente une surface dans un espace à $n + 1$ dimensions de coordonnées $a_1, \ldots, a_n, \tau$ (fig. 3). Une transformation adiabatique réversible correspond au déplacement du point figuratif sur l'une de ces surfaces. Le point figuratif ne peut quitter la surface sans porter atteinte à l'adiabaticité de la transformation. Ce fait exprime l'existence d'états ne pouvant être réalisés par une transformation adiabatique. Dans le cas de transformations adiabatiques réversibles, on ne peut parvenir, à partir de l'état donné, à tous les états dont les points figuratifs ne se trouvent pas sur la même surface isentropique que l'état considéré.

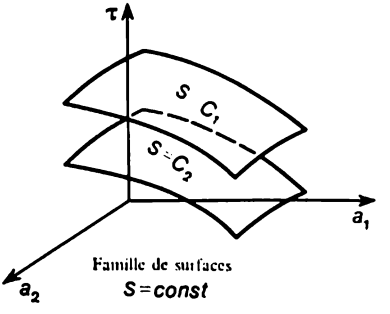


Fig. 3

On peut déduire de l'équation (2.56) relative aux transformations quasi statiques un certain nombre de relations entre les dérivées de l'énergie et des forces extérieures qui sont applicables à tous les états d'équilibre d'un système.

Considérons un système simple (gaz, liquide) dont l'état est caractérisé par un seul paramètre extérieur — le volume V et par la température T que l'on rapportera à l'échelle absolue de Kelvin. Dans ce cas l'équation (2.56) se présente sous la forme

$$dS = \frac{dE + p\,dV}{T} = \frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V} + p\right)dV. \qquad (2.59)$$

Cette expression est une différentielle totale. En appliquant la condition d'une différentielle totale, on obtient

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}+p\right)\right]=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)=$$

$$=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}\right), \qquad (2.60)$$

d'où

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T+p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (2.61)$$

Cette formule est le principal résultat de l'application du second principe aux états d'équilibre du système simple considéré.

Etablissons des conséquences analogues pour le cas général. Ecrivons la condition pour que l'expression de dS (2.56) soit une différentielle totale. On a

$$dS=\frac{1}{T}\left(\sum_i\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)da_i+\frac{\partial E}{\partial T}dT\right)$$

et on peut écrire cette expression de la manière suivante :

$$dS=\sum_{i=1}^{n}X_i\,da_i+Y\,dT, \qquad (2.62)$$

où

$$X_i=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right), \quad Y=\frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}. \qquad (2.63)$$

En imposant que (2.62) soit une différentielle totale, on obtient, premièrement, n équations

$$\frac{\partial X_i}{\partial T}=\frac{\partial Y}{\partial a_i}, \quad i=1, \ldots, n, \qquad (2.64)$$

et, deuxièmement, $n(n-1)/2$ équations

$$\frac{\partial X_i}{\partial a_k}=\frac{\partial X_k}{\partial a_i}, \quad i\neq k; \quad i, k=1, \ldots, n. \qquad (2.65)$$

Les équations (2.64) sont analogues à l'équation (2.61) établie pour le cas d'un seul paramètre extérieur, à savoir

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_T+A_i=T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right). \qquad (2.66)$$

On tire de (2.65) les équations

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_k}=\frac{\partial A_k}{\partial a_i}, \qquad (2.67)$$

qui ont déjà été obtenues au § 14.

Considérons un exemple simple d'application des formules générales au cas d'un gaz parfait et cherchons l'expression de l'entropie du gaz parfait.

Pour un gaz parfait on dispose, premièrement, de l'équation d'état

$$pV = nR\tau,$$

où τ est la température dans l'échelle du gaz parfait, n le nombre de moles du gaz, R la constante des gaz pour une mole, et, deuxièmement, de la loi de Joule

$$E = n\varepsilon\,(T),$$

où $\varepsilon\,(T)$ est l'énergie d'une mole de gaz.

On tire de (2.61), compte tenu de l'équation d'état (qui entraîne $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}\frac{d\tau}{dT}$) et du fait que l'énergie ne dépend pas du volume $\left(\text{i.e. } \frac{\partial E}{\partial V} = 0\right)$,

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{dT}{T}.$$

On peut donc poser $\tau_{\text{gaz}} = T$ (cf. § 19).

En appliquant (2.59) on trouve

$$dS = \frac{dE}{T} + p\frac{dV}{T} = \frac{\partial E}{\partial T}\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = nc_v\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V},$$

où c_v est la capacité calorifique d'une mole. Ainsi,

$$S = n\int c_v\frac{dT}{T} + nR\ln V.$$

Lorsqu'on peut poser que c_v est constant (gaz monoatomiques) on a

$$S = n\,(c_v \ln T + R\ln V) + \text{const}. \qquad (2.67')$$

Ici la constante d'intégration peut dépendre encore du nombre de moles de gaz n.

Problèmes

1. Calculer l'entropie d'un gaz satisfaisant à l'équation de Van der Waals $(p + a/v^2)(v - b) = RT$ en admettant que la température T y est donnée dans l'échelle de Kelvin.

Solution. On tire de l'équation de Van der Waals

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v-b}.$$

En appliquant (2.61) on trouve

$$\frac{\partial^2 E}{\partial v\,\partial T} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0.$$

Ainsi $C_v = \partial E/\partial T$ ne dépend que de T. A l'aide de (2.59) on trouve

$$dS = n\left\{c_v\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{(v-b)}\right\}, \quad S = n\left\{\int c_v\frac{dT}{T} + R\ln(v-b)\right\} + \text{const}.$$

2. Calculer l'énergie d'un gaz régi par l'équation de Van der Waals.

Solution. En utilisant les résultats du problème précédent on trouve

$$\frac{\partial E}{\partial T}=nc_v(T),\quad \frac{\partial E}{\partial v}=n\left(T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|-p\right)=\frac{na}{v^2},$$

$$dE=\frac{\partial E}{\partial T}dT+\frac{\partial E}{\partial v}dv=\left(c_v\,dT-\frac{a}{v^2}dv\right)n,\quad E=n\left\{\int c_v\,dT-\frac{a}{v}\right\}.$$

3. En supposant connue de l'expérience la polarisation électrique P d'un diélectrique en tant que fonction du champ E et de la température T, établir l'expression de la densité d'énergie $U(E, T)$. On négligera la variation du volume massique.

Solution. Selon le second principe $dQ = T\,dS$ pour une transformation réversible, S étant l'entropie de l'unité de volume du diélectrique. En utilisant le résultat du problème 1 au § 9 on trouve

$$T\,dS = dU - E\,dP.$$

[Rappelons qu'ici U désigne la densité d'énergie diminuée de la densité d'énergie $E^2/8\pi$ du champ électrique dans le vide, de sorte que la densité d'énergie totale est $U_{\text{tot}} = U + E^2/8\pi$.] En résolvant cette équation par rapport à dS, en posant que E et T sont des variables indépendantes et en utilisant la condition d'existence de la différentielle totale de dS, on obtient

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T=E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E, \tag{a}$$

d'où

$$U(E, T)=\int_0^E\left\{E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\right\}dE+U(0, T),$$

où $U(0, T)$ est l'énergie du diélectrique pour un champ électrique nul. Appliquons cette formule au cas particulier où

$$P=\frac{\varepsilon(T)-1}{4\pi}E$$

(ε est la permittivité diélectrique). On trouve alors

$$U_{\text{tot}}=U+\frac{E^2}{8\pi}=\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\left(1+\frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)+U(0, T).$$

Pour un gaz dipolaire on peut poser de façon approchée que $\varepsilon - 1 = \text{const}/T$; on trouve alors

$$U_{\text{tot}}=\frac{E^2}{8\pi}+U(0, T)\quad\text{ou}\quad U=U(0, T),$$

ce qui signifie que la densité d'énergie U dans la substance du diélectrique ne dépend pas du champ.

4. Calculer la variation en fonction du champ électrique des capacités calorifiques à volume et à induction D constants pour 1 cm³ de diélectrique et d'eau, et évaluer (de façon approchée) la différence des capacités calorifiques du même diélectrique dans un champ de 900 V/cm et dans un champ nul.

Pour l'eau entre 0 et 50 °C on a (approximativement)

$$\varepsilon = 88{,}0 - 0{,}350\,(T - 273) + \beta\,(T - 273)^2,$$

avec $\beta < 3\cdot10^{-3}$.

Solution. En utilisant la solution des problèmes 1 du § 9 et 3 du § 17, on a

$$dQ = dU_{\text{tot}} - \frac{E}{4\pi}\, dD,$$

$$U_{\text{tot}} = \frac{E^2}{8\pi}\left(\varepsilon + T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right) + U(0, T) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right) + U(0, T)$$

(ε est la permittivité diélectrique)

$$C_{v,D} = \left(\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial T}\right) = -\frac{D^2}{8\pi}\, T\, \frac{\partial^2(1/\varepsilon)}{\partial T^2} + C_v,$$

où C_v est la capacité calorifique en champ nul, de sorte que

$$C_{v,D} - C_v = -\frac{\varepsilon^2 E^2 T}{8\pi}\frac{\partial^2(1/\varepsilon)}{\partial T^2} = \frac{E^2 T}{8\pi}\left\{\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial T^2} - \frac{2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2\right\}.$$

Il s'ensuit que

$$C_{v,D} - C_v \approx \frac{E^2 T}{8\pi}\, a,$$

où a est une quantité de l'ordre de 10^{-3}, de sorte que pour $T = 300$ K et $E = 900$ V/cm $= 3$ CGSE

$$C_{v,D} - C_v \approx 10^{-1}\ \text{erg/(cm}^3\cdot\text{K)}.$$

§ 18. Formules générales concernant l'énergie libre

Il résulte de la formule (2.53)

$$S = \frac{G}{T} + \int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2} = \frac{E - \Psi}{T} + \int \beta\frac{dT}{T^2}$$

que l'énergie libre Ψ est liée à l'énergie E et à l'entropie S par la relation

$$\Psi = E - TS + T\int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}. \tag{2.68}$$

On doit maintenant prendre en considération que l'énergie libre Ψ n'a été déterminée qu'à une fonction de température arbitraire additive près (§ 14). On peut maintenant éliminer l'arbitraire dans le choix de cette fonction de la température en la choisissant telle que le dernier terme de (2.68) $T\int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}$, qui ne dépend que de la température, soit nul pour toutes les températures T. Autrement dit, on peut poser β égal à zéro. On obtient alors à la place de (2.68)

$$\Psi = E - TS. \tag{2.69}$$

Nous considérerons dorénavant cette égalité comme la définition définitive de l'énergie libre. Il résulte de cette définition que l'énergie libre contient une fonction linéaire arbitraire de la température. En effet, comme l'énergie E et l'entropie S contiennent toutes deux des constantes additives arbitraires C_1 et C_2, l'énergie libre Ψ contient le terme $C_1 + C_2 T$. On calcule habituellement l'énergie libre

à l'aide de la formule (2.69) et pour cela on doit connaître l'expression de l'énergie et calculer l'entropie par la formule (2.57).

En dérivant l'expression (2.69) il vient

$$d\Psi = dE - T\,dS - S\,dT.$$

En y substituant $T\,dS$ de l'équation (2.57) on trouve

$$d\Psi = -\sum A_i da_i - S\,dT. \tag{2.70}$$

Puisque tous les a_i et T sont des variables indépendantes, on en déduit, premièrement, les égalités (2.11) déjà connues:

$$A_i = -\frac{\partial\Psi}{\partial a_i}, \tag{2.71}$$

qui établissent des relations entre les dérivées partielles de Ψ par rapport aux paramètres extérieurs a_i (pour T constant) et les forces extérieures A_i; deuxièmement, on exprime l'entropie en fonction de l'énergie libre:

$$S = -\frac{\partial\Psi}{\partial T} \tag{2.72}$$

(la dérivée $\partial\Psi/\partial T$ est calculée pour a_i constants). On déduit de (2.69) et (2.72) une expression de l'énergie en fonction de l'énergie libre:

$$E = \Psi - T\frac{\partial\Psi}{\partial T}. \tag{2.73}$$

Cette équation est connue sous le nom d'*équation de Gibbs-Helmholtz.* Il en découle que si l'énergie libre ne dépend pas de la température, elle se confond avec l'énergie totale.

Notons que les formules (2.72) et (2.73) se déduisent directement de (2.53) et (2.50), en y introduisant $\sigma = -\partial\Psi/\partial\tau$, en remplaçant τ par T conformément à (2.51) et en y posant $\beta = 0$.

Comme indiqué au § 16 l'énergie libre d'un corps est égale à la somme des énergies libres de ses parties. Cette conclusion n'est valable que tant qu'on peut négliger l'énergie d'interaction mutuelle des parties du système, notamment l'énergie superficielle (cf. § 40). A cette condition cette conclusion ressort aussitôt de la définition de l'énergie libre (2.69), puisque dans ce cas l'énergie E est égale à la somme des énergies des parties du système, l'entropie S étant toujours égale à la somme des entropies de ces parties. (On a déjà mis à profit cette propriété de l'entropie lorsqu'on a donné la preuve de son existence, voir formules (2.58), (2.44′) et (2.50′).)

Appliquons la formule générale (2.69) pour trouver l'énergie libre d'un gaz parfait. Dans ce cas on a

$$E = n\varepsilon\,(T)$$

et

$$S = n\int c_v\frac{dT}{T} + nR\ln V + b,$$

où b est la constante d'intégration qui ne dépend ni de V ni de T, mais peut dépendre de la masse du gaz, i.e. du nombre n de moles. En effet, pour établir la formule (2.67') on a utilisé l'égalité (2.59) et les variables V et T, tandis que n était considéré comme un paramètre constant. Pour trouver la dépendance de b avec n, utilisons le fait que l'entropie d'un corps est toujours égale à la somme des entropies de ses parties, ce qui implique qu'à une température T et à une densité n/V données, l'entropie S doit être proportionnelle à n. Si on introduit le volume molaire v dans l'expression de S, on aura $V = nv$ et

$$S = n\left(\int c_v \frac{dT}{T} + R \ln v\right) + nR \ln n + b.$$

Il est évident que le premier terme, i.e. $n\left(\int c_v \frac{dT}{T} + R \ln v\right)$, satisfait déjà à la condition requise: pour une densité $1/v$ donnée il est proportionnel à n. Il s'ensuit que le terme $nR \ln n + b$ doit être directement proportionnel à n, ce qui permet de poser

$$b + nR \ln n = n\beta,$$

où β est une constante indépendante de n. Ainsi,

$$S = n\left(\int c_v \frac{dT}{T} + R \ln v + \beta\right). \tag{2.73'}$$

En substituant $E = n\varepsilon(T) = n\int c_v dT$ et l'expression (2.73') dans (2.69) on trouve l'expression de l'énergie libre d'un gaz parfait:

$$\Psi = E - TS = n\left\{\varepsilon(T) - T\int \frac{d\varepsilon(T)}{T} - RT \ln v - \beta T\right\} =$$
$$= n\left\{\int c_v\, dT - T\int \frac{c_v\, dT}{T} - RT \ln v - \beta T\right\}. \tag{2.73''}$$

On doit noter que cette expression contient deux constantes indéterminées. C'est d'abord β et ensuite la constante faisant partie de l'énergie; on ne l'a pas explicitée pour la raison que la limite inférieure de l'intégrale $\int c_v dT$ a été laissée indéterminée.

Problèmes

1. Calculer l'énergie libre d'un gaz régi par l'équation de Van der Waals.
Réponse.

$$\Psi = n\left\{\int c_v\, dT - T\int \frac{c_v}{T}\, dT - \frac{a}{v} - RT \ln(v-b) + C_1 T + C_2\right\}.$$

2. Calculer l'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie d'un corps solide vérifiant la loi de Hooke et dont les constantes élastiques dépendent de la température.

Réponse. Pour l'unité de volume du solide

$$\Psi = \Psi_0(T) + \frac{M(T)}{2}\lambda^2,$$

où $M(T)$ est le module d'élasticité et λ la déformation;

$$E = E_0(T) + \frac{\lambda^2}{2}\left(M - T\frac{\partial M}{\partial T}\right), \quad S = S_0(T) - \frac{\lambda^2}{2}\frac{\partial M}{\partial T},$$

où $E_0 = \Psi_0 - T\,\partial\Psi_0/\partial T$, $S_0 = -\partial\Psi_0/\partial T$.

3. Calculer le travail de la dilatation isotherme réversible d'une mole d'un gaz satisfaisant à l'équation de Van der Waals.

Solution. En utilisant l'expression de l'énergie libre d'un gaz de Van der Waals (problème 1 ci-dessus), on trouve

$$W = \Psi_1 - \Psi_2 = n\left\{a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) + RT\ln\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right\},$$

où v_1 et v_2 sont les volumes molaires initial et final.

§ 19. Echelle de température thermodynamique absolue

Il a été montré plus haut que le second principe de la thermodynamique fait apparaître la possibilité d'introduire une échelle de température appelée *échelle thermodynamique absolue* ou *échelle de Kelvin*. Le qualificatif « absolue » est justifié par le fait qu'en principe cette échelle n'est liée à aucun corps thermométrique. Examinons les propriétés de cette échelle de température.

La température absolue (on entend par là la température dans l'échelle de Kelvin) ne peut changer de signe et on peut donc poser qu'elle est toujours positive. Cette conclusion ressort directement de la formule (2.52) qui a servi à définir la température absolue. Cette formule montre en effet que

$$\frac{T}{T_0} = \exp\left\{\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{d\tau}{\alpha(\tau)}\right\}. \tag{2.74}$$

Etant une fonction exponentielle, le second membre de cette expression est toujours positif, ce qui implique que T et T_0 sont toujours de même signe. En admettant que la constante arbitraire T_0 est positive (chose que l'on peut toujours faire sans que cela affecte les résultats physiques), T sera toujours positif.

D'autre part, pour pouvoir affirmer qu'une certaine échelle de température est une « échelle juste », on doit être assuré que les corps plus chauds ont une plus grande température. A cette assertion (qui, coupée de ce qui suit, est dénuée de sens) on rattache l'idée que l'énergie du système augmente lorsqu'on élève sa température (§ 7). Conformément aux considérations développées au § 7, cette assertion est équivalente à l'assertion que la capacité calorifique

déterminée dans l'échelle de température considérée est une grandeur positive. On doit donc *admettre* que les capacités calorifiques mesurées dans l'échelle absolue de Kelvin sont *positives*, c'est-à-dire que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{a_i} > 0. \tag{2.75}$$

(Dans tout ce qui suit, chaque fois qu'il sera question de capacité calorifique, il sera entendu qu'elle est rapportée à l'échelle de Kelvin.) Notons qu'en thermodynamique statistique cette condition se laisse déduire des fondements de cette discipline.

Etablissons un rapport entre l'échelle absolue de température avec les autres échelles de température, en premier lieu avec l'échelle de température du gaz parfait.

Utilisons en qualité de corps thermométrique un gaz parfait, i.e. un corps qui vérifie, d'une part, la loi de Boyle-Mariotte et, d'autre part, la loi de Joule. Pour s'assurer que le corps choisi satisfait à ces lois, on doit savoir mettre en évidence l'égalité des températures. Comme il n'est pas nécessaire de disposer pour cela d'une échelle de température, on peut utiliser la loi de Boyle-Mariotte, selon laquelle à une température donnée le produit pV pour une masse déterminée de gaz est constant, et définir la température τ_{gaz} dans l'échelle du gaz parfait comme une grandeur proportionnelle à ce produit ; généralement on utilise pour cela la formule

$$pV = R\tau_{\text{gaz}}. \tag{2.76}$$

(Il est évident que la proportionnalité de pV à la température du gaz n'est pas une nouvelle loi, mais une simple définition de cette échelle. Toute la partie des expériences de Gay-Lussac concernant la détermination du coefficient de température de la dilatation des gaz se ramène à une comparaison des échelles du thermomètre à gaz et du thermomètre à mercure.)

Pour établir un lien entre cette température τ_{gaz} dans l'échelle du gaz parfait et la température absolue T dans l'échelle de Kelvin, on utilisera l'équation suivante découlant du second principe de la thermodynamique

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{2.77}$$

D'après la loi de Joule

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau = 0, \tag{2.78}$$

et comme $(\partial E/\partial V)_T \equiv (\partial E/\partial V)_\tau$, on doit avoir aussi

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{2.79}$$

Il résulte de la loi de Boyle-Mariotte que

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R\frac{d\tau_{\text{gaz}}}{dT}. \tag{2.80}$$

En substituant (2.80), (2.79) et (2.76) dans (2.77), il vient

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\tau_{\text{gaz}}}{\tau_{\text{gaz}}}, \tag{2.81}$$

et en intégrant on obtient

$$T = \tau_{\text{gaz}}\,\text{const}. \tag{2.82}$$

Ainsi la température absolue de Kelvin coïncide, à un facteur constant près, avec la température dans l'échelle du gaz parfait. On peut poser que le facteur constant est égal à l'unité, à condition d'utiliser la même graduation (le degré de Celsius) dans les deux échelles (cela revient à admettre qu'à la pression normale les points de congélation et d'ébullition de l'eau sont séparés l'un de l'autre de 100 °C) [8].

On en arriva à conclure que pour réaliser un thermomètre fournissant des indications dans l'échelle absolue de Kelvin, on peut utiliser le thermomètre à gaz ou bien *n'importe quel corps*. Cela ressort de la formule (2.77) que l'on peut ramener à la formule suivante (en remarquant que $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial \tau}\frac{d\tau}{dT}$) :

$$\frac{d\tau}{d\ln T} = \frac{\partial E/\partial V + p}{\partial p/\partial \tau}. \tag{2.83}$$

Toutes les grandeurs figurant dans le second membre de (2.83) peuvent être en principe mesurées. Pour cela il n'est nullement besoin d'utiliser l'échelle absolue de température puisque pour pouvoir mesurer $\partial E/\partial V$ il suffit de s'assurer de la constance de la température; quant à $\partial p/\partial \tau$ on le mesure à l'aide de l'échelle de température arbitraire τ que l'on cherche justement à graduer dans l'échelle de Kelvin. Ayant mesuré ces grandeurs, on trouve d'après (2.83) la valeur de $d\tau/d\ln T$, et en intégrant cette dernière expression on trouve la relation existant entre τ et T.

Pour établir pratiquement l'échelle absolue de température, on doit déterminer d'abord les températures absolues de plusieurs points de base (températures d'ébullition et de fusion de substances connues, etc.). Disposant de ces points, on procède à la graduation des thermomètres dans l'échelle absolue. On utilise pour cela, entre 4 et 1500 K, les thermomètres à gaz (aux hautes températures on utilise l'hydrogène et l'azote, et l'hélium aux basses températures). En dehors de cette gamme de températures, on utilise: a) la méthode

optique (aux hautes températures) faisant usage des lois de rayonnement des corps ; b) la variation des propriétés magnétiques du corps avec la température (pour $T < 4$ K).

§ 20. Le cycle de Carnot

L'étude des propriétés d'un cycle particulier dit *cycle de Carnot* joua un rôle important dans l'histoire de la thermodynamique.

On appelle cycle de Carnot un cycle formé de quatre transformations réversibles dont deux sont isothermes et les deux autres adiabatiques (fig. 4). Ce cycle est l'un des plus simples qui soient. A l'époque de Carnot (1827), ce cycle constituait un excellent instrument pour la description du fonctionnement des moteurs thermiques utilisés alors (moteurs à vapeur à piston). L'importance des théorèmes fondés sur le cycle de Carnot (qu'on déduira des équations thermodynamiques générales qui ont été précédemment établies) dépasse cependant de beaucoup son application à ces machines thermiques. Cela tient à ce que le cycle de Carnot, considéré comme un cycle de travail des machines thermiques, possède certaines propriétés optimales.

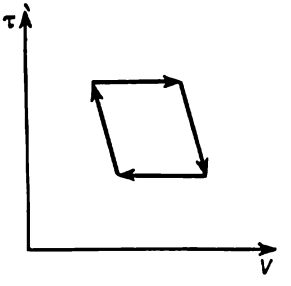


Fig. 4

La figure 4 représente un cycle de Carnot dont les variables sont V et τ. Dans le cas où le nombre de paramètres extérieurs serait supérieur à deux, en représentant l'état du système dans un espace de coordonnées τ, a_1, . . ., a_n, le cycle de Carnot sera constitué de deux segments de courbes contenus dans deux plans isothermes $\tau = \tau_1$ et $\tau = \tau_2$, et de deux segments de courbes adiabatiques contenus dans deux plans isentropiques et raccordant deux par deux les extrémités des isothermes (la figure 5 illustre un cycle de Carnot pour le cas de deux paramètres extérieurs).

Le rendement d'un cycle est le rapport

$$\eta = \frac{W}{Q_2} \tag{2.84}$$

où W est le travail produit par le système décrivant un cycle complet et Q_2 la quantité de chaleur reçue par le système (somme des valeurs positives de dQ). Pour un cycle de Carnot, Q_2 est la quantité de chaleur que reçoit le système sur l'isotherme $\tau = \tau_2$ (on admet que $\tau_2 > \tau_1$).

Calculons le rendement d'un cycle de Carnot en utilisant l'égalité de Clausius

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \tag{2.85}$$

Pour un cycle de Carnot l'intégrale doit être partagée en quatre parties correspondant à deux isothermes et à deux adiabatiques. Vu que sur les adiabatiques $dQ = 0$ il ne reste que deux intégrales sur

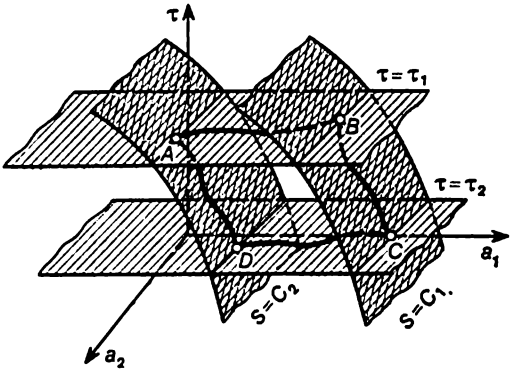


Fig. 5

les isothermes où $T = \text{const}$:

$$\frac{1}{T_1}\int_1 dQ + \frac{1}{T_2}\int_2 dQ = 0, \quad T_2 > T_1. \tag{2.86}$$

Dénotons par $Q_2 = \int_2 dQ$ la quantité de chaleur reçue par le système à la température T_2 et par $Q_1 = -\int_1 dQ$ la quantité de chaleur cédée par le système à la température T_1. On aura alors

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \tag{2.87}$$

d'où

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \tag{2.88}$$

et comme $W = Q_2 - Q_1$, on obtient finalement

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \tag{2.89}$$

C'est de cette formule que se déduisent les *théorèmes de Carnot*: *le rendement d'un cycle de Carnot ne dépend que des températures de la source chaude et de la source froide, ne dépend pas du procédé de réalisation du cycle, notamment de la nature du fluide moteur, et est donné par la formule* (2.89).

L'égalité (2.88) montre que le rapport des températures absolues de deux corps est égal au rapport des quantités de chaleur reçues et

cédées par ces corps utilisés comme source froide et source chaude dans un cycle de Carnot. Cette propriété constitue une définition simple de la température absolue de Kelvin.

En utilisant l'égalité de Clausius on peut démontrer le théorème suivant.

Pour un cycle réversible quelconque, lorsque la température maximale du système à laquelle celui-ci reçoit de la chaleur, est T_{max} (température de l'échelle absolue) et lorsque la température minimale à laquelle le système cède de la chaleur est T_{min}, le rendement η de ce cycle est plus petit que celui d'un cycle de Carnot travaillant entre les températures T_{max} et T_{min}:

$$\eta < \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}}. \tag{2.90}$$

D é m o n s t r a t i o n. Le rendement du cycle considéré est

$$\eta = \frac{W}{Q_P}, \text{ où } Q_P = \int_P dQ = \int_P |dQ|$$

l'indice P servant à indiquer que l'intégrale est calculée sur les parties du cycle où $dQ > 0$.

Le travail W produit par cycle est

$$W = \int dQ = \int_P dQ + \int_N dQ = Q_P - \int_N |dQ| = Q_P - Q_N \tag{2.91}$$

(l'indice N montre que l'intégrale est prise sur les parties du cycle où $dQ < 0$).

On peut écrire l'égalité de Clausius sous la forme:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_P \frac{dQ}{T} + \int_N \frac{dQ}{T} = \int_P \frac{|dQ|}{T} - \int_N \frac{|dQ|}{T} = 0; \tag{2.92}$$

or

$$\int_P \frac{|dQ|}{T} \leqslant \frac{\int_P |dQ|}{T_{max}} = \frac{Q_P}{T_{max}}, \quad \int_N \frac{|dQ|}{T_{min}} \leqslant \frac{\int_N |dQ|}{T_{min}} = \frac{Q_N}{T_{min}}, \tag{2.93}$$

où T_{max} est la température maximale de la partie « positive » P du cycle et T_{min} la température minimale de la partie « négative » N du cycle. On tire de (2.91) et (2.93)

$$\begin{gathered} \frac{Q_P}{T_{max}} \leqslant \frac{Q_N}{T_{min}}, \quad \frac{Q_N}{Q_P} \geqslant \frac{T_{min}}{T_{max}}, \\ \eta = \frac{W}{Q_P} = \frac{Q_P - Q_N}{Q_P} = 1 - \frac{Q_N}{Q_P} \leqslant \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}}, \end{gathered} \tag{2.94}$$

C.Q.F.D.

§ 21. Conséquences du second principe concernant les transformations réversibles de dilatation et d'échauffement d'un gaz ou d'un liquide

Utilisons l'égalité (2.61) découlant du second principe pour transformer l'expression (1.49) de la quantité de chaleur reçue par un gaz ou un liquide lors d'une dilatation et d'un échauffement réversibles:

$$dQ = dE + p\,dV = C_v\,dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p\right) dV. \tag{2.95}$$

En remplaçant, d'après (2.61), $\partial E/\partial V + p$ par $T\,\partial p/\partial T$ on obtient

$$dQ = C_v\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \tag{2.96}$$

En utilisant l'équation (2.61) on peut transformer aussi les formules établissant une relation entre les capacités calorifiques C_p et C_v d'un corps. En se fondant sur le premier principe on avait établi la relation (1.53):

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.97}$$

En appliquant la formule (2.61) on obtient

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.98}$$

On peut transformer encore cette formule en utilisant l'identité *)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1. \tag{2.99}$$

On obtient alors

$$C_p - C_v = -T\,\frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{VT\alpha^2}{\beta}. \tag{2.100}$$

On a utilisé ici les notations

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

α est le *coefficient de dilatation volumétrique*, β la *compressibilité*

---

*) On obtient cette identité en éliminant dp, dV et dT entre les identités

$$dp = (\partial p/\partial V)_T\,dV + (\partial p/\partial t)_V\,dT,$$
$$dV = (\partial V/\partial T)_p\,dT + (\partial V/\partial p)_T\,dp,$$
$$dT = (\partial T/\partial p)_V\,dp + (\partial T/\partial V)_p\,dV.$$

[Il est plus simple de procéder de la façon suivante. On pose, par exemple, $dp = 0$ dans la première égalité et on la divise par dT. On obtient ainsi $dV/dT = (\partial V/\partial T)_p = (\partial T/\partial V)_p^{-1}$.]

isotherme. Si on tient compte qu'on a toujours (ce résultat sera établi au § 35)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0, \tag{2.101}$$

on a toujours

$$C_p \geqslant C_v. \tag{2.102}$$

La formule (2.100) permet de calculer C_p connaissant C_v (et inversement) puisque dans le second membre de la formule on trouve des grandeurs mesurables dont les valeurs sont indiquées dans les tables des constantes physiques.

Examinons les conséquences qui découlent de la formule (2.61) pour une transformation adiabatique réversible.

En vertu de (2.96) on peut écrire l'équation de l'adiabatique $dQ = 0$ sous la forme suivante:

$$C_v\, dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = 0. \tag{2.103}$$

Lorsqu'un gaz se dilate de dV, la température s'accroît de

$$dT = -\frac{T\,(\partial p/\partial T)_V}{C_v}\, dV. \tag{2.104}$$

En remarquant que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\alpha}{\beta}, \tag{2.105}$$

on obtient

$$dT = -\frac{T\alpha}{\beta C_v}\, dV. \tag{2.106}$$

Ainsi le signe de la variation de température accompagnant la compression adiabatique coïncide avec le signe du coefficient de dilatation. Pour l'eau α change de signe à 4 °C (entre 0 et 4 °C α est négatif), de sorte que dans cet intervalle de température l'eau se refroidit à la compression au lieu de s'échauffer comme cela se produit généralement pour les gaz et les liquides.

En réalisant une transformation adiabatique réversible et en appliquant la formule (2.103) on obtient un procédé de graduation de la température dans l'échelle de Kelvin. En notant τ la température dans une échelle quelconque on a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT}, \tag{2.107}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \tilde{C}_v \frac{d\tau}{dT}, \tag{2.108}$$

où $\tilde{C}_v = (\partial E/\partial \tau)_V$. On tire de (2.103)

$$\frac{dT}{T} = -\frac{(\partial p/\partial \tau)_V}{\tilde{C}_v}\, dV. \tag{2.109}$$

Les grandeurs figurant dans le second membre de cette formule peuvent être déterminées expérimentalement; la température est repérée dans l'échelle τ. On détermine expérimentalement la variation de température $d\tau$ (échelle τ) accompagnant la variation adiabatique du volume de dV. La valeur de dT/T correspondant à la variation $d\tau$ est donnée par la formule (2.109).

Problèmes

1. L'égalité $C_p = C_v$ peut-elle être valable pour l'eau?

Réponse. Elle peut l'être à 4 °C.

Indication. Utiliser la relation $C_p - C_v = T\alpha^2 v/\beta$.

2. Calculer la différence $C_p - C_v$ pour un corps satisfaisant à l'équation d'état de Van der Waals. En considérant que le gaz raréfié satisfait à cette équation d'état, exprimer la différence cherchée en fonction de p et T.

Solution. En utilisant les égalités (2.98) et (2.99) on a

$$C_p - C_v = -T\frac{(\partial p/\partial T)_v^2}{(\partial p/\partial v)_T}.$$

En écrivant ensuite l'équation d'état sous la forme

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

on calcule les dérivées

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

et on tire

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - 2a(v-b)^2/v^3 RT}$$

Pour un gaz raréfié on peut négliger les puissances de $1/v$ supérieures à l'unité, ce qui donne

$$C_p - C_v = R(1 + 2ap/R^2T^2).$$

3. Etablir une relation entre C_p, le coefficient de dilatation volumétrique $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ et le coefficient de température dit adiabatique $\chi = (\partial T/\partial p)_S$ (on détermine ce coefficient en mesurant l'abaissement de température résultant d'une dilatation adiabatique réversible).

Solution. La comparaison des quantités $(\partial T/\partial p)_S$, $(\partial V/\partial T)_p$ et $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ montre qu'il serait commode de ramener la première de ces quantités aux mêmes variables que celles qui figurent dans les deux autres, i.e. T et p. En appliquant l'identité $(\partial T/\partial p)_S(\partial p/\partial S)_T(\partial S/\partial T)_p = -1$ on obtient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial T)_p} = -\frac{T(\partial S/\partial p)_T}{C_p}$$

La condition d'existence d'une différentielle totale $d\Phi = -S\,dT + V\,dp$, i.e. $-(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p$ donne en définitive

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{TV\alpha}{C_p}$$

4. Calculer la variation d'entropie d'un corps lors de sa dilatation à pression constante.

Solution. On a

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV.$$

En remarquant que $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p$, $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha$ (α est le coefficient de dilatation volumétrique), on obtient

$$(dS)_p = \frac{C_p}{TV\alpha}\, dV.$$

Le signe de cette expression dépend du signe de α.

5. Calculer la quantité de chaleur qui est absorbée par une tige solide élastique ayant un module d'Young M dépendant de la température lors d'une extension isotherme quasi statique.

Solution.

$$dQ = \sigma F\, dl,$$

où l est la longueur de la tige, σ la contrainte, F l'aire de la section droite de la tige. Pour une extension isotherme

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T - \sigma F\right] dl.$$

D'après la formule (2.66)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T = -T\frac{\partial}{\partial T}(\sigma F) + \sigma F,$$

de sorte qu'en négligeant la variation de section droite avec la température, on trouve

$$dQ = -TF\frac{\partial \sigma}{\partial T}\, dl.$$

Par définition du module d'Young, $\sigma = M\lambda$, λ étant l'allongement relatif de la tige, déterminé par la contrainte σ. Par conséquent,

$$dQ = -TF\frac{\partial M}{\partial T}\lambda\, dl.$$

En y substituant $\lambda = (l - l_0)/l_0$, où l_0 est la longueur initiale de la tige, et en intégrant on obtient

$$Q = -TF\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_l \frac{(l-l_0)^2}{2l_0} = -\frac{1}{2}TFl_0\lambda^2.$$

Dans ce calcul on n'a pas tenu compte de la diminution des dimensions transversales de la tige, qui est déterminée par le coefficient de Poisson. Si on en avait tenu compte, on aurait introduit dans la formule ci-dessus un terme correctif d'ordre de petitesse supérieur qui n'aurait pas été retenu, vu que les calculs sont insuffisamment précis.

6. Calculer, pour la même tige que ci-dessus, la variation de température due à l'extension adiabatique de la tige.

Réponse.

$$\Delta T=\frac{1}{2}TF\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_l\frac{(l-l_0)^2}{l_0}=\frac{1}{2}TFl_0\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_l\lambda^2.$$

7. Calculer, pour la même tige, la capacité calorifique C_λ à allongement relatif constant $\lambda=\Delta l/l_0$ et la capacité calorifique C_σ à contrainte constante.

Réponse.

$$C_\lambda=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\lambda,\quad C_\sigma-C_\lambda=-Tl_0\lambda F\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\sigma\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_\lambda.]$$

8. Calculer l'effet thermique de la polarisation isotherme (le champ appliqué croissant de 0 à E) de l'unité de volume d'un diélectrique en négligeant la variation du volume massique et en supposant que

$$P=\frac{\varepsilon(T)-1}{4\pi}E.$$

Solution. Ecrivons l'équation $dQ=dU-E\,dP$ (voir problème n° 1 au § 9) en variables E et T (formule (a) du problème n° 3 au § 17); on trouve

$$dQ=T\,(\partial P/\partial T)_E\,dE.$$

En posant $P=\frac{\varepsilon-1}{4\pi}E$ dans cette expression générale et en intégrant sur E de 0 à E, on obtient

$$Q=\frac{E^2}{8\pi}T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}.$$

Cette formule montre que pour $d\varepsilon/dT<0$ le diélectrique soumis à une polarisation isotherme dégage de la chaleur. Dans le cas particulier où $\varepsilon-1=$ $=\text{const}/T$ on a

$$Q=-\frac{\varepsilon-1}{8\pi}E^2=-\frac{1}{2}PE.$$

9. Calculer la différence des capacités calorifiques C_E à intensité constante E et C_D à induction constante D pour un diélectrique placé dans un champ électrique. Dans les deux cas le volume est constant. (C_E est la capacité calorifique d'un diélectrique placé entre les armatures d'un condensateur branché dans le circuit d'une pile à f.e.m. constante, C_D la capacité calorifique pour un condensateur ouvert, lorsque la charge appliquée à ses armatures est constante.)

Solution. En écrivant dQ en variables $(D,\ T)$ on trouve pour l'unité de volume

$$dQ=dU_{\text{tot}}-\frac{E}{4\pi}dD,\quad C_D=\left(\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial T}\right)_D,$$

$$C_E=\left(\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial T}\right)_D+\left[\left(\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial D}\right)_T-\frac{E}{4\pi}\right]\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E.$$

En appliquant (2.66) où on pose $a=D$, $A=-E/4\pi$, on obtient

$$\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial D}-\frac{E}{4\pi}=-\frac{T}{4\pi}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D.$$

En remarquant que $D=\varepsilon(T)\,E$ on a

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D=\frac{D\,\partial(1/\varepsilon)}{\partial T}=-\frac{E}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T},\quad\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E=E\frac{\partial\varepsilon}{\partial T},$$

de sorte que

$$C_E-C_D=\frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2.$$

10. Une tige solide (dont la masse est considérée comme négligeable) de longueur l, portant une charge de masse m à l'une de ses extrémités, tourne librement autour d'un axe perpendiculaire passant par l'autre extrémité de la tige. Ce système reçoit une quantité de chaleur q par unité de temps. Déterminer la variation de la vitesse angulaire ω, de la longueur l et de la température T en fonction du temps t. On connaît les grandeurs suivantes de la tige : les capacités calorifiques C_l et C_σ (à longueur constante et à contrainte constante), le coefficient de dilatation linéaire α, le module d'élasticité M et la section droite S.

Solution. L'énergie du système se compose de l'énergie interne $E_{\text{int}}(l, T)$ de la tige et de l'énergie cinétique $ml^2\omega^2/2$ de la charge ; de ce fait le premier principe s'écrit sous la forme

$$q\,dt \equiv dQ = d\,[E_{\text{int}}(l, T) + ml^2\omega^2/2]. \tag{a}$$

En vertu de la loi de la conservation de l'impulsion

$$l^2\omega = \text{const} \quad \text{ou} \quad \frac{2\,dl}{l} + \frac{d\omega}{\omega} = 0. \tag{b}$$

En utilisant l'égalité (b) et en introduisant la force centrifuge $\sigma S = m\omega^2 l$ et la capacité calorifique $C_l = (\partial E_{\text{int}}/\partial T)_l$, récrivons (a) sous la forme

$$dQ = \left\{\left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial l}\right)_T - \sigma S\right\} dl + C_l\,dT. \tag{c}$$

En utilisant le second principe (l'existence d'une différentielle totale dQ/T) on trouve aussitôt

$$\left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial l}\right)_T - \sigma S = -TS\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l. \tag{d}$$

A l'aide de l'identité $(\partial\sigma/\partial T)_l\,(\partial T/\partial l)_\sigma\,(\partial l/\partial\sigma)_T = -1$ on trouve $(\partial\sigma/\partial T)_l$ et en utilisant les définitions $\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\sigma$, $\frac{1}{M} = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial \sigma}\right)_T$, on obtient

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l = -\frac{\alpha M}{S}. \tag{e}$$

En écrivant le premier principe en variables (T, σ), on a

$$C_\sigma \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_\sigma = C_l + \left\{\left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial l}\right)_T - \sigma S\right\} l\alpha,$$

ce qui d'après (d) et (e) s'écrit

$$C_\sigma = C_l + TM\alpha^2 lS. \tag{f}$$

On dispose de trois équations à quatre inconnues dT, $d\sigma$, dl, $d\omega$:

$$2\frac{dl}{l} + \frac{d\omega}{\omega} = 0, \qquad d\sigma = \frac{m}{S}\,d\,(\omega^2 l),$$

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\sigma dT + \left(\frac{\partial l}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma = l\alpha\,dT + \frac{lS}{M}\,d\sigma.$$

On en déduit l'équation

$$dl\,(1 + 3m\omega^2 l/MS) = l\alpha\,dT. \tag{g}$$

En transformant (c) à l'aide des formules (d) à (g), on obtient finalement

$$dT = \left(C_l + \frac{\alpha^2 TMlS}{1+3m\omega^2 l/MS}\right)^{-1} q\,dt = \left(C_\sigma - \frac{3(\alpha\omega l)^2 mT}{1+3m\omega^2 l/MS}\right)^{-1} q\,dt, \quad \text{(h)}$$

$$dl = [(1+3m\omega^2 l/MS)\,C_l + \alpha^2 TMlS]^{-1}\,ql\alpha\,dt =$$
$$= [(1+3m\omega^2 l/MS)\,C_\sigma - 3(\alpha\omega l)^2 mT]^{-1}\,ql\alpha\,dt. \quad \text{(i)}$$

$$d\omega/\omega = -[(1+3m\omega^2 l/MS)\,C_l + \alpha^2 TMlS]^{-1}\,2\alpha q\,dt =$$
$$= -[(1+3m\omega^2 l/MS)\,C_\sigma - 3(\alpha\omega l)^2 mT]^{-1}\,2\alpha q\,dt. \quad \text{(j)}$$

Notons qu'à la limite $\omega \to 0$ la capacité calorifique dQ/dT de la tige tend vers C_σ. A la limite $\omega \to \infty$ la capacité calorifique tend vers C_l.

§ 22. Relation entre l'effet Joule-Thomson et l'équation d'état. Utilisation de cet effet pour le refroidissement des gaz

Le refroidissement qui se produit lors de la dilatation adiabatique réversible du gaz est mis à profit pour obtenir des *basses températures* (machine de Kapitsa). Ce procédé est utilisable pour les gaz parfaits. Néanmoins, jusqu'à présent l'un des procédés les plus courants d'obtention des basses températures est celui qui utilise les petites variations de température accompagnant la transformation de Joule-Thomson (§ 12) et résultant de ce que les gaz ne sont pas parfaits.

La transformation de Joule-Thomson est une transformation adiabatique irréversible. Il a été établi au § 12 que la variation de température ΔT qui apparaît dans la transformation de Joule-Thomson pour une chute de pression Δp est donnée par l'expression

$$\Delta T = -\frac{(\partial h/\partial p)_T}{c_p}\,\Delta p. \quad (2.110)$$

Pour transformer cette expression utilisons la formule (2.61) qu'on écrira en variables T et p ; dans ce cas il est commode d'utiliser l'enthalpie. En remarquant que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial (H-pV)}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T =$$
$$= \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V\right)\frac{\partial p}{\partial V} - p \quad (2.111)$$

et qu'en vertu de (2.99)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.112)$$

on obtient après substitution de ces expressions dans (2.61)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.113)$$

Notons que cette équation est immédiate si on utilise l'équation générale (2.66):

$$\frac{\partial E^*}{\partial a} + A = T\frac{\partial A}{\partial T}. \tag{2.114}$$

Conformément à ce qui a été dit au § 10, on doit poser $a = p$, $A = -V$ et noter que l'énergie E^* inclut maintenant l'énergie potentielle de la charge et est égale à l'enthalpie H.

En remplaçant dans (2.110) la dérivée $(\partial h/\partial p)_T$ de l'enthalpie de l'unité de masse par $v - T(\partial v/\partial T)_p$ (conformément à (2.113)), on trouve la variation de température dans la transformation de Joule:

$$\Delta T = \frac{T(\partial v/\partial T)_p - v}{c_p}\Delta p = \frac{T^2}{c_p}\left[\frac{\partial(v/T)}{\partial T}\right]_p \Delta p. \tag{2.115}$$

Il est évident que si l'équation d'état $pv = RT$ est vérifiée, on a $v/T = R/p$ et $\left(\frac{\partial(v/T)}{\partial T}\right)_p = 0$, ce qui signifie que pour un gaz parfait dans l'expérience de Joule-Thomson $\Delta T = 0$. Pour un gaz qui n'est pas parfait la transformation de Joule-Thomson peut donner lieu soit à un abaissement soit à une élévation de température. Pour l'hydrogène, à la température ordinaire $\frac{\partial(v/T)}{\partial T} < 0$ et la température s'élève; aux basses températures $\frac{\partial(v/T)}{\partial T} > 0$ et la température s'abaisse.

Il est instructif de comparer la formule (2.115) pour l'effet thermique dans la transformation de Joule avec la variation de température accompagnant la dilatation adiabatique réversible. A cet effet transformons la formule (2.104) relative à la transformation adiabatique réversible pour les mêmes variables p et T figurant dans la formule (2.115) pour la transformation de Joule. Le plus simple est de le refaire après avoir obtenu l'équation de l'adiabatique en variables p et T. On déduit de $dQ = dH - V\,dp$:

$$dT = -\frac{\partial H/\partial p - V}{C_p}\,dp \tag{2.116}$$

et en utilisant l'équation (2.113) on obtient

$$dT = \frac{T\,\partial v/\partial T}{c_p}\,dp. \tag{2.117}$$

Puisque $\partial v/\partial T > 0$ pour tous les gaz, la dilatation adiabatique réversible d'un gaz donne lieu à un abaissement de sa température et ce, quelle que soit l'équation d'état. C'est un avantage incontestable (si on s'abstrait des difficultés d'ordre technique) de la méthode de refroidissement par dilatation adiabatique réversible (réalisée dans la machine de Kapitsa) en comparaison des procédés de refroidissement fondés sur la transformation de Joule.

§ 23. Méthode magnétique d'abaissement de la température

La température d'un corps varie non seulement lors de sa dilatation adiabatique, mais aussi au cours d'autres transformations adiabatiques. La désaimantation adiabatique des cristaux paramagnétiques est utilisée comme un des principaux procédés d'obtention des plus basses températures. C'est pour cela qu'on exposera dans ce qui suit la théorie de la variation adiabatique réversible de l'état magnétique des corps paramagnétiques et qu'on calculera la variation de température accompagnant cette transformation.

Dans cette étude, on mettra à profit le fait que l'entropie reste constante dans les transformations adiabatiques réversibles. On commencera donc à calculer l'entropie d'un corps aimanté en partant de l'équation $S = -\partial\Psi/\partial T$ liant l'entropie à l'énergie libre Ψ.

On a déjà signalé que dans le cas où la permittivité diélectrique ε dépendait de la température, la « densité d'énergie du champ électrique » représentait la densité d'énergie *libre* du champ. Dans le cas d'un champ magnétique, si la perméabilité magnétique μ du corps dépend de la température mais ne dépend pas de l'intensité du champ (corps paramagnétique), la quantité $\mu H^2/8\pi = B^2/8\pi\mu$ est égale à la densité d'énergie libre.

Le travail d'aimantation par unité de volume est égal à $-H\,dB/4\pi$ ou pour un corps de volume V

$$dW = -\frac{1}{4\pi} VH\,dB. \tag{2.118}$$

On considérera l'induction magnétique comme un paramètre extérieur. On négligera les variations de volume puisque seul importe l'effet thermique dû à l'aimantation. La quantité $A = -\frac{1}{4\pi} VH$ joue le rôle de la force extérieure généralisée correspondant au paramètre B.

L'énergie libre du corps est

$$\Psi(B, T) = \Psi_0(T) + \frac{B^2}{8\pi\mu} V. \tag{2.119}$$

Le premier terme représente ici l'énergie libre en champ nul et le second représente la dépendance de Ψ avec l'aimantation. Pour un corps paramagnétique, la perméabilité magnétique dépend de la température: $\mu = \mu(T)$. En conformité des formules générales, on a:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial a} = \frac{\partial\Psi}{\partial B} = \frac{V}{4\pi\mu} B = -A = +\frac{V}{4\pi} H. \tag{2.120}$$

Calculons l'entropie du corps ($S = -\partial\Psi/\partial T$):

$$S = S_0 - \frac{VB^2}{8\pi} \frac{\partial(1/\mu)}{\partial T}. \tag{2.121}$$

Ici $S_0 = -\partial\Psi_0/\partial T$ est l'entropie du corps non aimanté. Pour une transformation adiabatique réversible $dS = 0$, et par suite

$$dS = \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} - \frac{VB^2}{8\pi}\frac{\partial^2(1/\mu)}{\partial T^2}\right)dT - \frac{VB}{4\pi}\frac{\partial(1/\mu)}{\partial T}dB = 0. \quad (2.122)$$

Dans le premier terme on trouve $\partial S_0/\partial T = C_v/T$, où C_v est la capacité calorifique du corps non aimanté (puisque $dQ = C_v dT = (\partial S_0/\partial T)\, T\, dT$). Le second terme est lié à la variation de la capacité calorifique du corps en fonction de l'aimantation (pour B petit on peut le négliger puisqu'il est proportionnel à B^2). Dans ces conditions

$$dT = \frac{TVB}{4\pi C_v}\frac{\partial(1/\mu)}{\partial T}dB. \quad (2.123)$$

Cette formule montre que si on aimante ou désaimante un corps et si μ dépend de la température, la température du corps varie.

Dans les applications pratiques on utilise des corps paramagnétiques (cristaux de sels paramagnétiques, par exemple cristaux de sulfate de gadolinium), ayant une perméabilité qui varie avec la température selon une loi de la forme $\mu = \alpha + \beta/T$ avec $\beta > 0$. On aimante le corps dans des conditions isothermes à la température de l'hélium liquide, puis on supprime le champ dans des conditions adiabatiques. Lorsqu'on supprime le champ, B et dB ont des signes contraires, et par suite $B\,dB < 0$, et donc $dT < 0$ puisque $\frac{d(1/\mu)}{dT} = -\frac{1}{\mu^2}\frac{d\mu}{dT} = \frac{\beta}{\mu^2 T^2} > 0$; par conséquent la température s'abaisse.

Examinons les ordres de grandeur des quantités figurant dans la formule (2.123). Pour les cristaux aux basses températures C_v est très petit et dépend de la température selon la loi $C_v = bT^3$. On a donc $dT = \frac{V}{8\pi\mu^2}\frac{\beta}{bT^4}\,d(B^2)$, soit $dT \sim 1/T^4$, et par conséquent la variation de la température du corps peut être grande. C'est ce résultat que l'on met à profit pour obtenir de *très basses températures.*

Ce même procédé peut être utilisé pour graduer l'échelle thermodynamique absolue aux très basses températures. Pour nous en assurer, récrivons la formule (2.123) sous la forme

$$\frac{dT}{T} = -\frac{VB\,dB}{4\pi\mu^2}\frac{d\mu/d\tau}{\tilde{C}_v}, \quad (2.124)$$

où $\tilde{C}_v = \partial E/\partial\tau$ est la capacité calorifique rapportée à une échelle de température τ arbitraire et $\partial\mu/\partial\tau$ le *coefficient de température de la perméabilité magnétique* rapporté à la même échelle. Il est évident que la mesure des quantités figurant dans le second membre ne nécessite pas une graduation du thermomètre dans l'échelle absolue. Par conséquent, en mesurant dans cette échelle arbitraire la varia-

tion de température $d\tau$ résultant d'une variation adiabatique de l'induction magnétique de dB et en la comparant à la valeur de dT/T calculée par la formule (2.123), on arrive à établir une relation entre $d \ln T$ et $d\tau$ et donc à graduer le thermomètre utilisé dans l'échelle absolue.

Problèmes

1. En appliquant aux formules de la magnétostatique les mêmes raisonnements que ceux qui ont été développés dans le problème 1 du § 9, on démontre aisément que le premier principe de la thermodynamique appliqué à un corps magnétique placé dans un champ magnétique uniforme extérieur H se présente sous la forme

$$dQ = dU - H\,dM.$$

Cette équation concerne le corps magnétique tout entier (ce qui est admissible si le champ H est pratiquement uniforme), M est la projection du moment magnétique total sur la direction du champ H. U l'énergie interne du corps magnétique (moins l'énergie du champ dans le vide). Démontrer que si U est indépendant du champ H, i.e. $U = U(T)$ (ce qui est valable pour les gaz paramagnétiques), on doit avoir

$$M = f(H/T).$$

Solution. Récrivons l'équation $T\,dS = dU - H\,dM$ pour variables (H, T) et utilisons la condition de l'existence d'une différentielle totale pour dS. On obtient

$$T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = 0,$$

d'où $M = f(H/T)$ [voir problème au § 34]. Les équations de la thermodynamique ne permettent pas de déterminer la forme de la fonction f. Si la susceptibilité magnétique χ ne dépend pas du champ H (à une température donnée), il découle immédiatement du résultat obtenu la loi de Curie: $M = \text{const}\ H/T$ *) qui est bien vérifiée pour les gaz paramagnétiques.

2. Un corps magnétique placé dans un champ H est soumis à l'action d'une pression extérieure p. Etablir une relation entre la magnétostriction volumique $(\partial V/\partial H)_p$ et l'effet « piézomagnétique » $(\partial M/\partial p)_H$ dans le cas d'une aimantation isotherme (réversible). Calculer la variation relative du volume déterminée par la *magnétostriction* dans un champ faible croissant de 0 à H (en supposant que l'aimantation du corps est constante dans le volume du corps).

Solution. Prenons pour point de départ la relation fondamentale

$$T\,dS = dU + p\,dV - H\,dM.$$

Introduisons la quantité $\Phi = U - MH + pV - TS$ dont la différentielle est

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp - M\,dH.$$

En appliquant les conditions d'existence d'une différentielle totale on obtient la relation cherchée entre les deux effets:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,\,T} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{H,\,T}. \tag{a}$$

[*) En effet, dans ce cas on a $M = \chi H$, i.e. $\chi H = f(H/T)$. Le premier membre de cette égalité est une fonction linéaire de H. Par conséquent le second membre doit l'être aussi; or cela n'est possible que si $f(H/T) = \text{const}\ H/T$, d'où résulte la loi de Curie.]

Pour calculer la magnétostriction écrivons d'abord $M = \chi HV$ (χ est la susceptibilité magnétique, V le volume du corps). D'après (a)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p = -H\left(V\frac{\partial \chi}{\partial p} + \chi\frac{\partial V}{\partial p}\right),$$

ou en introduisant la compressibilité isotherme $\beta = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$, en intégrant entre des limites convenables et en utilisant la formule $\ln(1 + \Delta V/V) = \Delta V/V$ (puisque $\Delta V/V \ll 1$) on obtient en définitive

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2}\left(\beta\chi - \frac{\partial \chi}{\partial p}\right).$$

3. Une tige de longueur l soumise à une force de traction Z est placée parallèlement à un champ magnétique H. D'après les données expérimentales (concernant le nickel et nombre d'autres matériaux magnétiques), si la force de traction est grande et le champ magnétique faible, l'aimantation de la tige est donnée par la formule

$$M = \text{const}\ lH/Z.$$

Calculer l'allongement relatif de la tige en admettant que la magnétostriction est « linéaire ».

Solution. Ce problème est en tout point analogue au problème précédent, à condition de remplacer partout V par l et p par la force de traction $(-Z)$. En procédant comme ci-dessus, on trouve $(\partial l/\partial H)_Z = (\partial M/\partial Z)_H$. En définitive, on trouve

$$\frac{\Delta l}{l} = -\text{const}\,\frac{H^2}{Z^2}(1 - \alpha Z),$$

où $\alpha = \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial Z}$ est le coefficient d'élasticité à la traction (qui est l'inverse du produit du module d'Young par la section droite de la tige).

§ 24. Etude thermodynamique de l'élément galvanique

On sait que la force électromotrice d'un élément galvanique est indépendante de ses dimensions et ne dépend que des propriétés chimiques de l'électrolyte et des électrodes, ainsi que de la température et de la pression régnant dans l'élément.

La mise en œuvre de la thermodynamique permet de montrer qu'il existe un lien entre la f.é.m. d'un élément galvanique réversible et l'effet thermique de la réaction chimique qui s'y produit lorsqu'il est traversé par un courant électrique. On appelle *éléments galvaniques réversibles* les éléments dans lesquels évoluent des réactions chimiques inverses lorsqu'on y fait passer un courant de sens opposé. Un élément galvanique réversible constitue un accumulateur parfait. Si l'intensité de courant est petite et si on peut négliger la chaleur de Joule (qui est proportionnelle au carré de l'intensité de courant), le passage d'un courant à travers un tel élément galvanique peut être considéré comme une transformation réversible.

Lorsqu'un courant traverse l'élément en circuit fermé, un travail est fourni et l'énergie varie par suite du changement de composition de l'électrolyte.

Le travail que fournit un élément lorsqu'il est traversé par une quantité d'électricité de est

$$dW = \mathcal{E} de. \tag{2.125}$$

Ici $\mathcal{E}$ désigne la force électromotrice de l'élément qui dépend de la température $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T)$; on négligera sa variation avec la pression. On peut ne pas tenir compte de l'influence de la pression dans le cas d'éléments ne comportant pas de constituants gazeux, puisque la variation de volume accompagnant les réactions chimiques qui y évoluent est alors petite. On pourra donc négliger aussi le travail lié à cette variation de volume. Le travail $\mathcal{E}\, de$ est égal à la diminution de l'énergie libre $-\frac{\partial \Psi}{\partial e}\, de$ du système.

L'énergie d'un élément galvanique varie lorsqu'il est traversé par un courant électrique parce que le passage de ce courant détermine l'évolution des réactions chimiques qui modifient la composition chimique de l'électrolyte. Cette variation d'énergie peut être donnée par l'expression

$$dE = \frac{\partial E}{\partial n}\, dn, \tag{2.126}$$

où dn est le nombre de moles de l'électrolyte ayant participé aux réactions lorsque l'élément aura été traversé par une quantité d'électricité de. Cette quantité dn de moles ayant réagi dans l'électrolyte est liée à de par la loi de Faraday:

$$de = zF\, dn, \tag{2.127}$$

où $F = 96\,000$ C/mole est la constante de Faraday et z est la valence de l'ion transportant la charge électrique.

On peut déterminer la variation de l'énergie interne de l'élément à l'aide d'une expérience spéciale où se réalise la même réaction chimique, à condition que cette réaction évolue de façon isotherme et sans production de travail. Dans ce cas, la variation d'énergie $dE = \frac{\partial E}{\partial n}\, dn$ sera égale à la quantité de chaleur absorbée que l'on mesure au cours de l'expérience. La quantité de chaleur absorbée par la réaction, rapportée à une mole de substance réagissante et changée de signe (chaleur dégagée), est appelée *effet thermique de la réaction*. En le dénotant par U on peut donc écrire

$$\frac{\partial E}{\partial n} = -U \tag{2.128}$$

Afin qu'aucun travail ne soit produit, la réaction de l'expérience auxiliaire doit être effectuée soit dans un tube à réaction (puisque

par convention on néglige le travail de dilatation), soit lorsque c'est possible, directement dans l'élément galvanique mais en circuit ouvert. Si on considère, par exemple, la réaction chimique qui se produit dans la pile Daniell (qui, en approximation, peut être assimilée à un élément réversible) et qui fait intervenir le zinc et le cuivre, on a

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4.$$

La chaleur libérée par cette réaction et rapportée à une mole de zinc est l'effet thermique U.

La variation d'énergie interne résultant du passage de la quantité d'électricité de est

$$dE = -U\,dn = -\frac{U}{zF}\,de. \tag{2.129}$$

On voit que l'effet thermique de la réaction est lié à la variation de l'énergie interne de l'élément, tandis que la f.é.m. est liée à la variation de son énergie libre résultant du passage du courant à travers l'élément. Par conséquent, en appliquant l'équation de Gibbs-Helmholtz

$$E = \Psi - T\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \tag{2.130}$$

on obtiendra une relation entre la f.é.m. $\mathscr{E}$ et l'effet thermique U. Il suffit pour cela de différentier l'équation (2.130) par rapport à e:

$$\frac{\partial E}{\partial e} = \frac{\partial \Psi}{\partial e} - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial e}\right).$$

En remarquant que d'après (2.129) $\partial E/\partial e = -U/zF$ et que $\partial \Psi/\partial e = -\mathscr{E}$, on obtient

$$\frac{U}{zF} = \mathscr{E} - T\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}. \tag{2.131}$$

On peut trouver cette dernière équation directement à partir de la relation générale

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i = T\frac{\partial A_i}{\partial T}, \tag{2.132}$$

en considérant la charge e comme un paramètre extérieur; dans ces conditions $\mathscr{E}$ jouera le rôle de la force extérieure généralisée A_i.

L'équation (2.131) est l'*équation de Helmholtz* pour les éléments galvaniques. Cette équation établit une relation entre les grandeurs thermochimiques et les grandeurs électriques relatives à l'élément considéré. La quantité $T\,\partial \mathscr{E}/\partial T$ est égale à la quantité de chaleur absorbée par l'élément au cours de son fonctionnement lorsqu'il aura été traversé par l'unité de charge (ne pas confondre cette quantité avec l'effet thermique de la réaction!). En effet, la quantité de chaleur que reçoit l'élément lorsqu'il est traversé par la charge de

dans des conditions isothermes est:

$$dQ = dE + \mathcal{E}\, de = \left(-\frac{U}{zF} + \mathcal{E}\right) de \tag{2.133}$$

((2.133) se distingue de (2.129) par le travail fourni $\mathcal{E}\, de$). En substituant l'expression de $\mathcal{E}$ tirée de (2.131) dans (2.133) on trouve

$$dQ = T \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\, de. \tag{2.134}$$

Ce résultat montre que si la f.é.m. d'un élément croît avec la température, cet élément doit absorber de la chaleur lorsqu'il est traversé par un courant dans le sens de la f.é.m. positive.

Problème

Etablir la variation de la f.é.m. d'un élément en fonction de la pression lorsqu'on tient compte de la variation de volume accompagnant la réaction évoluant dans l'élément.

Solution. Dans ce cas le travail est donné par l'expression

$$\mathcal{E}\, de + p\, dV = (\mathcal{E}\, de - V\, dp) + d\,(pV).$$

En imposant que pour T = const cette expression est une différentielle totale, on trouve

$$-\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial e} = \frac{\Delta V}{zF},$$

où $\Delta V = \partial V/\partial n$ est la variation de volume de toutes les parties de l'élément rapportée à une mole de substance qui a réagi au cours d'une réaction à pression constante.

§ 25. Rayonnement d'équilibre. Lois de Kirchhoff

Les lois de la thermodynamique s'appliquent à tous les systèmes physiques, y compris le *champ électromagnétique*, et non pas uniquement aux systèmes composés de particules, i.e. à la substance. (Aux §§ 17 et 23, on a déjà donné des exemples d'application de la thermodynamique à des systèmes comportant des champs électriques et magnétiques statiques.) L'expérience de tous les jours enseigne que n'importe quel système comporte, outre les substances, un rayonnement, i.e. un champ électromagnétique alternatif. A l'état d'équilibre thermodynamique, ce rayonnement est dit *d'équilibre*, et on peut lui appliquer les lois de la thermodynamique.

Avant d'appliquer la thermodynamique au rayonnement d'équilibre (ce sera l'objet du § 26), il convient d'établir, sur la base des lois de l'optique, certaines propriétés générales du rayonnement d'équilibre qui sont connues sous le nom de *lois de Kirchhoff*.

On se limitera au domaine de validité de l'optique géométrique, ce qui signifie qu'on n'envisagera que des rayonnements dont les longueurs d'onde sont petites devant les dimensions des corps constituant le système considéré. (Il importe cependant de noter que

sous une forme convenablement modifiée, les lois de Kirchhoff restent également valables en dehors du domaine de validité de l'optique géométrique.)

Définissons d'abord les grandeurs qui servent à caractériser l'état du rayonnement dans notre système.

Pour les besoins de l'exposé qui suit, on caractérisera l'état du rayonnement en tous les points par son *intensité*. Considérons un point quelconque de l'espace; pour définir l'intensité de rayonnement en ce point, on procédera de la façon suivante. L'énergie de rayonnement contenue dans l'angle solide $d\Omega$ (fig. 6) et passant par unité de temps à travers un élément de surface $d\sigma$ contenant le point considéré est égale à $I\,d\Omega\,d\sigma\cos\vartheta$, ϑ étant l'angle entre l'axe de l'angle solide $d\Omega$ et la normale à $d\sigma$. La grandeur I est l'intensité de rayonnement. I dépend des coordonnées de l'élément de surface et de la direction de l'angle solide élémentaire $d\Omega$.

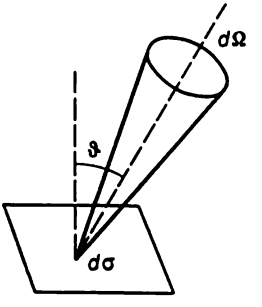


Fig. 6

La *densité d'énergie de rayonnement* en un point donné s'exprime en fonction de l'intensité de rayonnement. La densité de rayonnement U (quantité d'énergie contenue dans l'unité de volume) est égale à

$$U=\int\frac{I\,d\Omega}{q}, \tag{2.135}$$

où $q=c/n$ est la vitesse de propagation du rayonnement (pour simplifier, on néglige la variation de la vitesse avec la fréquence) *). En effet, $I\,d\Omega\,d\sigma$ représente la quantité d'énergie qui passe par unité de temps à travers la surface élémentaire $d\sigma$ dans l'angle solide $d\Omega$. Dans le temps dt, il s'écoulera suivant cette direction une énergie égale à $I\,d\Omega\,d\sigma\,dt$. Elle occupera un cylindre de base $d\sigma$ et de hauteur $q\,dt$. L'énergie de l'unité de volume liée au rayonnement passant dans l'angle solide $d\Omega$ est égale à

$$\frac{I\,d\Omega\,d\sigma\,dt}{q\,dt\,d\sigma}.$$

En sommant sur tous les angles on obtient la formule (2.135):

$$U=\frac{1}{q}\int I\,d\Omega.$$

Les substances peuvent émettre et absorber des radiations de différentes fréquences. L'aptitude d'une substance à émettre des radiations est caractérisée par son *facteur d'émission* (ou pouvoir

*) Pour les corps dispersifs, pour lesquels q dépend de la fréquence, on doit remplacer, dans le dénominateur, la vitesse de phase par la vitesse de groupe.

émissif) η et son aptitude à l'absorption est caractérisée par le *facteur d'absorption* α. La quantité d'énergie rayonnée par unité de temps par le volume dV dans l'angle solide $d\Omega$ est proportionnelle au volume dV et à l'angle solide $d\Omega$; elle est donc égale à

$$\eta\, dV\, d\Omega.$$

Le coefficient de proportionnalité η est le *facteur d'émission* de la substance à l'endroit considéré. Ce facteur dépend de l'état de la substance en cet endroit, de la température, de la densité, de la composition chimique, etc. Le facteur d'absorption α est défini par la formule

$$\frac{dI}{d} = -\alpha I,$$

qui représente la diminution relative de l'intensité I d'une onde plane se propageant dans la direction s, déterminée uniquement par l'absorption. Pour un corps homogène, on trouve la formule bien connue $I = I_0 e^{-\alpha s}$.

On peut considérer une certaine fréquence de radiation ω et rapporter les grandeurs I, η, α à un petit intervalle de fréquence $d\omega$ centré sur la fréquence ω (ce sont des grandeurs dites *spectrales*). Pour les distinguer des *grandeurs intégrales*, on dénotera les grandeurs spectrales correspondant à la fréquence ω par I_ω, η_ω, α_ω.

Considérons un milieu homogène et isotrope en état d'équilibre thermodynamique. L'intensité I ne dépend donc pas de la direction du rayon (le rayonnement est isotrope) et a la même valeur en tous les points du milieu. Notons ds un élément de longueur dans le sens du rayon (ds a le sens de $d\Omega$), I l'intensité du rayon. Lorsqu'on se déplace de ds sur le rayon, la variation d'intensité dI se compose de l'accroissement d'intensité déterminé par l'émission du corps sur ce trajet élémentaire (dans la direction de $d\Omega$) qui est égal à $\eta\, ds$ et de sa diminution $-\alpha I\, ds$ due à l'absorption. Ainsi

$$\frac{dI}{ds} = \eta - \alpha I. \tag{2.136}$$

Cette égalité montre qu'il ne se produit ni accumulation ni diminution d'énergie au cours du temps. Puisque I ne change pas lorsqu'on passe d'un point à un autre, $dI/ds = 0$ et on obtient la relation suivante entre η, α et I pour l'état d'équilibre thermodynamique:

$$\eta/\alpha = I. \tag{2.137}$$

Un raisonnement analogue étant applicable à toutes les fréquences, on obtient pour chaque fréquence la relation

$$\eta_\omega/\alpha_\omega = I_\omega. \tag{2.138}$$

Examinons le cas de milieux différents. Soient deux milieux A et A' séparés l'un de l'autre par une frontière plane (fig. 7). Etudions

l'échange d'énergie entre ces milieux dans les conditions stationnaires en tenant compte de l'isotropie du rayonnement. Les intensités I dans le premier et I' dans le second milieu sont indépendantes de la direction.

Le flux d'énergie de rayonnement se propageant dans le milieu A' de la surface de séparation à travers l'unité d'aire de cette sur-

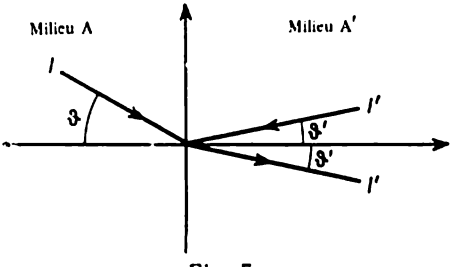


Fig. 7

face dans un angle solide $d\Omega'$ (sous un angle ϑ' par rapport à la normale à la frontière) est égal à

$$I'd\Omega' \cos\vartheta'.$$

Ce flux se compose précisément du flux d'énergie pénétrant dans le milieu A' à travers l'unité d'aire de la frontière par suite de la réfraction des rayons issus du milieu A ; cette partie du flux est égale à

$$I\, d\Omega \cos\vartheta\, (1 - R),$$

où R est le coefficient de réflexion du rayon issu de A et tombant sur la frontière sous un angle ϑ (ce rayon se réfracte sous un angle ϑ'), $d\Omega$ l'angle solide correspondant ; la deuxième composante du flux d'énergie est le flux qui, provenant du milieu A', est réfléchi sur la frontière dans un angle solide $d\Omega'$ et retourne dans A' ; il est égal à

$$I'd\Omega' \cos\vartheta' R',$$

R' étant le coefficient de réflexion du rayon venant de A' et tombant sur la frontière sous un angle ϑ'. Par conséquent

$$I'd\Omega' \cos\vartheta' = I\, d\Omega \cos\vartheta\, (1 - R) + I'd\Omega' \cos\vartheta' R'. \qquad (2.139)$$

D'après la loi de la réfraction, $n \sin\vartheta = n' \sin\vartheta'$ (n et n' étant les indices de réfraction respectivement des milieux A et A') ; d'autre part, $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$, $d\Omega' = \sin\vartheta' d\vartheta'\, d\varphi'$ (ici $\varphi = \varphi'$ sont les angles azimutaux des rayons). En différentiant l'équation exprimant la loi de la réfraction, on obtient

$$n \cos\vartheta\, d\vartheta = n' \cos\vartheta' d\vartheta', \quad d\varphi = d\varphi',$$

d'où

$$n^2 \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = n'^2 \cos\vartheta' \sin\vartheta' d\vartheta' d\varphi' ; \qquad (2.140)$$

en utilisant les expressions de $d\Omega$ et $d\Omega'$ on a

$$\cos\vartheta'\, d\Omega' = (n/n')^2 \cos\vartheta\, d\,\Omega. \tag{2.141}$$

Après substitution de (2.141) dans (2.139), on obtient

$$I'\,(n/n')^2 = I\,(1 - R) + I'R'\,(n/n')^2, \tag{2.142}$$

ou

$$I\,(1 - R)/n^2 = I'\,(1 - R')/n'^2. \tag{2.143}$$

Cette dernière formule établit une relation entre les intensités dans des milieux différents.

Utilisons le *principe de réciprocité optique* selon lequel les coefficients de réflexion de la lumière sur la surface de séparation de deux milieux sont égaux pour les rayons direct et inverse, i.e. $R = R'$; cela permet de mettre (2.143) sous la forme

$$I/n^2 = I'/n'^2. \tag{2.144}$$

Ainsi, le rapport I/n^2 a la même valeur pour tous les milieux se trouvant en équilibre thermique les uns avec les autres. Ce rapport ne dépend que de la température.

Nous avons défini plus haut la densité d'énergie par la formule

$$U = \frac{1}{q} \int I\, d\Omega.$$

Pour un rayonnement isotrope, la densité d'énergie est égale à $U = 4\pi In/c$. Par conséquent, on obtient de (2.144)

$$U/n^3 = U'/n'^3. \tag{2.145}$$

En appliquant les mêmes considérations à une seule fréquence ω et en introduisant l'indice de réfraction n_ω correspondant à cette fréquence, on arrive à la conclusion que pour des milieux en équilibre thermodynamique (ayant donc la même température) on a l'égalité suivante

$$I_\omega/n_\omega^2 = I'_\omega/n'^2_\omega. \tag{2.146}$$

Autrement dit, la quantité I_ω/n_ω^2 est la même pour tous les milieux se trouvant les uns avec les autres en équilibre thermodynamique. Cette quantité ne dépend que de la température et de la fréquence ω; on peut donc poser

$$I_\omega/n_\omega^2 = I'_\omega/n'^2_\omega = f_\omega\,(T), \tag{2.147}$$

où $f_\omega\,(T)$ est une fonction universelle de la fréquence et de la température. Elle est égale à l'intensité pour un milieu ayant un indice de réfraction égal à l'unité, i.e. pour le vide.

Compte tenu de (2.138) on obtient

$$\eta_\omega/\alpha_\omega n_\omega^2 = f_\omega\,(T). \tag{2.148}$$

Les formules (2.146) et (2.147) expriment les *lois de Kirchhoff* pour le rayonnement d'équilibre. La thermodynamique ne permet pas de trouver la fonction $f_\omega(T)$ et ne peut qu'indiquer certaines propriétés de cette fonction. Cette question est traitée par la physique statistique.

Sous la forme indiquée, les lois de Kirchhoff concernent le rayonnement d'équilibre contenu à l'intérieur d'un corps. Ces lois permettent de tirer des conclusions concernant le rayonnement sortant de ce corps (dans le vide ou dans l'air). On considère donc le cas où l'équilibre n'est pas établi dans tout l'espace considéré, un seul corps est échauffé et l'espace environnant n'envoie aucun rayonnement dans ce corps.

Illustrons ces conclusions par deux exemples.

Considérons d'abord une couche de gaz chaud d'épaisseur d. Supposons que le gaz se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. En général, le rayonnement dans la couche de gaz ne sera pas d'équilibre et néanmoins l'égalité (2.148) sera vérifiée à l'intérieur du gaz puisque les quantités η_ω, α_ω et n_ω figurant dans cette égalité ne dépendent que de l'état du gaz et celui-ci se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. A l'intérieur du gaz l'intensité du rayonnement dirigé perpendiculairement à la frontière de la couche est donnée par l'équation

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I + \eta, \tag{2.149}$$

qui est vérifiée pour tout état stationnaire (même hors d'équilibre). Dans cette équation dI/dx est la dérivée par rapport à la coordonnée x (x est normal à la couche), tandis que le premier et le deuxième terme du second membre représentent respectivement l'absorption et l'émission au point considéré de la couche, α et η ayant leurs valeurs d'équilibre. Dans le cas d'une couche gazeuse, on peut admettre que sa frontière est diffuse et que son indice de réfraction est peu différent de l'unité ; on peut donc ne pas tenir compte de la réflexion sur sa frontière. On aura donc $I(0) = 0$. En intégrant l'équation (2.149) on trouve pour $x = d$

$$I = \frac{\eta}{\alpha}(1 - e^{-\alpha d}). \tag{2.150}$$

Cette formule donne l'intensité du rayonnement sortant. Pour $\alpha d \gg 1$, la valeur de $I(d)$ tend vers η/α, de sorte qu'une couche de gaz chaud de grande épaisseur rayonne vers l'extérieur une lumière dont la composition spectrale et l'intensité lumineuse correspondent à un état d'équilibre thermodynamique. Pour $\alpha d \ll 1$, en développant en série l'expression de I, on trouve $I(d) = \eta d$, autrement dit l'intensité de la lumière sortant de la couche est proportionnelle au facteur d'émission.

Considérons maintenant un métal chaud ou un corps absorbant fortement la lumière, d'épaisseur infinie et présentant une frontière parfaitement nette. L'intensité du rayonnement provenant de l'intérieur et tombant sur la surface du métal est $I = \eta/\alpha n^2$. On ne peut négliger ici la réflexion puisque l'indice de réfraction étant différent de l'unité, la réflexion est importante. L'intensité de la lumière sortant du métal est égale à

$$I = \frac{\eta_\omega}{\alpha_\omega n_\omega^2}(1 - R_\omega) = f_\omega(T)(1 - R_\omega). \tag{2.151}$$

Notons que si l'on connaît la forme de $f_\omega(T)$ (cette fonction est définie par la formule de Planck), et mesurant l'intensité (par comparaison avec un étalon d'intensité lumineuse), on peut déterminer la température T du corps. La forme de la fonction $f_\omega(T)$ a été déterminée expérimentalement par étude du rayonnement du corps noir, i.e. d'une cavité entourée d'une enveloppe opaque et percée d'un petit orifice.

§ 26. Loi de Stefan-Boltzmann pour le rayonnement d'équilibre

En appliquant les lois de la thermodynamique au rayonnement d'équilibre, on peut établir la dépendance de la *densité intégrale* du rayonnement d'équilibre, i.e. de la quantité

$$U = \int_0^\infty U_\omega \, d\omega = \frac{4\pi}{c} \int_0^\infty f_\omega(T) \, d\omega \tag{2.152}$$

avec la température. Démontrons qu'elle est proportionnelle à T^4. La démonstration fait intervenir la *pression lumineuse* et le fait que celle-ci est liée à la densité de rayonnement. Considérons le piston dans un cylindre dont les parois (ainsi que le piston lui-même) sont en un métal parfaitement réfléchissant. Du fait de l'existence de la pression lumineuse, le déplacement du piston donne lieu à une production du travail. On peut appliquer au rayonnement contenu dans ce récipient les équations ordinaires de la thermodynamique.

D'après l'électrodynamique, lorsqu'un rayon tombe sur une paroi parfaitement réfléchissante sous un angle ϑ, la pression lumineuse est égale à $p = U \cos^2 \vartheta$, U étant la densité de rayonnement totale. Pour un rayonnement isotrope, on doit prendre la moyenne de cette expression sur toutes les directions; on obtient ainsi

$$p = U/3. \tag{2.153}$$

On sait que ce résultat déduit de l'électrodynamique fut confirmé par l'expérience dans les travaux classiques de P. N. Lébédev (1900).

L'énergie contenue dans un récipient de volume V est égale à

$$E = U(T)\,V. \tag{2.154}$$

Le travail fourni lors du déplacement du piston est donné par

$$dW = p\,dV = (U/3)\,dV. \tag{2.155}$$

En appliquant l'équation générale (2.77) on trouve

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{2.156}$$

En y substituant l'expression de E tirée de (2.154) et l'expression de p tirée de (2.153), on obtient

$$\frac{dU}{dT} = \frac{4U}{T}. \tag{2.157}$$

On a obtenu ainsi une équation différentielle ordinaire que l'on intègre en séparant les variables, ce qui conduit au résultat suivant:

$$U = aT^4, \tag{2.158}$$

où a est la constante d'intégration. Cette équation exprime la *loi de Stefan-Boltzmann* qui établit une relation entre la densité intégrale d'un rayonnement d'équilibre et la température.

La loi de Stefan-Boltzmann est confirmée par l'expérience; la constante a a pour valeur

$$a = 7{,}91\cdot 10^{-15}\ \text{erg/}(\text{K}^4\cdot\text{cm}^3) = 1{,}89\cdot 10^{-22}\ \text{cal/}(\text{K}^4\cdot\text{cm}^3).$$

Problèmes

1. Calculer: a) la densité d'entropie du rayonnement d'équilibre; b) la quantité de chaleur Q enlevée au corps chaud lors d'une dilatation isotherme d'un rayonnement d'équilibre à partir du volume initial V jusqu'au volume final V' (à la température T).

Solution. a) Introduisons l'énergie E, l'entropie S et les densités d'énergie $U = E/V$ et d'entropie $s = S/V$. Pour un rayonnement d'équilibre isotrope, la pression est égale à $p = U/3$ avec $U = aT^4$. En appliquant le second principe sous la forme $dS = \dfrac{dE + p\,dV}{T}$ et en posant, pour raison de commodité, $S = 0$ pour $V = 0$, on trouve aussitôt

$$s = \frac{S}{V} = \frac{4}{3}aT^3.$$

b) En affectant de primes les grandeurs relatives à l'état final, on a

$$Q = T(S' - S) = Ts(V' - V) = \frac{4}{3}aT^4(V' - V) = \frac{4}{3}(E' - E).$$

2. Etablir des relations entre les grandeurs thermodynamiques pour un rayonnement d'équilibre effectuant une transformation adiabatique réversible.

Solution. Comme S = const, d'après les résultats du problème précédent, on trouve

$$T^3V = \text{const}, \quad pV^{4/3} = \text{const}, \quad EV^{1/3} = \text{const}.$$

3. Un rayonnement d'équilibre contenu dans une cavité de volume V à parois rigides parfaitement réfléchissantes est brusquement expulsé dans une cavité vide ayant des parois identiques; ce rayonnement subit donc une transformation adiabatique irréversible. Calculer les variations de température et d'entropie, sachant que le volume total des deux cavités est V'.

Solution. En vertu du premier principe $E' = E$. Par conséquent,

$$T'/T = \sqrt[4]{V/V'} < 1, \quad S'/S = T/T' = \sqrt[4]{V'/V} > 1.$$

4. Calculer la capacité calorifique C_v et l'énergie libre Ψ d'un rayonnement d'équilibre.

Réponse.

$$C_v = (\partial E/\partial T)_V = 4aT^3V, \quad \Psi = E - TS = -aT^4V/3.$$

5. Etant donné un centimètre cube d'un gaz monoatomique, calculer la capacité calorifique supplémentaire $C_{v\,\text{ray}}$ déterminée par la présence dans le gaz d'un rayonnement d'équilibre, le volume du gaz étant maintenu constant; une mole de gaz occupe le volume $V = 22{,}4\cdot10^3$ cm³/mole (c'est le volume qu'occuperait une mole de gaz parfait à température et pression normales). Comparer cette capacité calorifique supplémentaire avec la capacité calorifique du gaz lui-même (celle-ci est égale à $C_{v\,\text{gaz}} = 3R/2V$ cal/(cm³·K)).

Réponse.

$$C_{v\,\text{ray}} = 4aT^3 = 7{,}3\cdot10^{-22}\,T^3 \text{ cal/(cm}^3\cdot\text{K)};$$

$$C_{v\,\text{gaz}} = \frac{3R}{2V} = \frac{3}{22{,}4\cdot10^3} = 1{,}3\cdot10^{-4} \text{ cal/(cm}^3\cdot\text{K)};$$

$$\frac{C_{v\,\text{ray}}}{C_{v\,\text{gaz}}} = \frac{8aVT^3}{3R} = 5{,}4\cdot10^{-18}\,T^3.$$

§ 27. Les fonctions caractéristiques

Pour pouvoir caractériser les propriétés d'un corps dont l'état à l'équilibre thermodynamique est déterminé par le volume et la température, il ne suffit pas de connaître son équation d'état liant la pression au volume et à la température. Pour pouvoir le caractériser complètement, il faut disposer d'une seconde équation exprimant, par exemple, son énergie en fonction du volume et de la température. Ainsi, par exemple, on caractérise un gaz parfait par l'équation d'état de Clapeyron et par la loi de Joule. La mise en œuvre du second principe de la thermodynamique permet de réduire à un seul le nombre d'équations requises pour caractériser un corps.

De même, étant donné un système ayant un nombre arbitraire n de paramètres extérieurs, l'application du second principe permet d'établir toute une série de relations reliant les forces extérieures, l'énergie et leurs dérivées [§ 17, équations (2.66) et (2.67)]. L'existence de ces relations tient à ce qu'à l'équilibre thermodynamique toutes ces quantités peuvent être exprimées, en vertu de l'équation

fondamentale (2.56), à l'aide d'une seule fonction déterminée des oariables indépendantes et de ses dérivées. Cette fonction est appelée *vonction caractéristique*. Suivant les variables indépendantes, on faura pour fonction caractéristique des grandeurs différentes.

Pour trouver les fonctions caractéristiques, on doit utiliser l'équation fondamentale

$$T\,dS = dE + \sum A_i da_i \tag{2.159}$$

et la transformer de telle sorte que dans le second membre figurent les différentielles des variables indépendantes choisies.

Posons qu'on ait pris pour variables indépendantes les paramètres extérieurs a_i et l'énergie E. Dans ce cas, la fonction caractéristique sera l'entropie S donnée en fonction des a_i et de E. En effet, connaissant la fonction $S = S(a_i, E)$, il vient de l'équation (2.159)

$$\frac{\partial S(a_i, E)}{\partial E} = \frac{1}{T}, \qquad \frac{\partial S(a_i, E)}{\partial a_k} = \frac{A_k}{T}. \tag{2.160}$$

En résolvant la première équation par rapport à E on obtient l'énergie en fonction de la température et des paramètres extérieurs, tandis que les autres équations définissent les forces extérieures.

Dans le cas où on prendrait pour variables indépendantes les paramètres extérieurs et la température, la fonction ca ractéristique sera l'énergie libre Ψ exprimée en fonction de ces variables. On a démontré en effet, au § 18, que de (2.69) découlait l'égalité

$$d\Psi = -S\,dT - \sum A_i\,da_i. \tag{2.161}$$

Par conséquent,

$$\frac{\partial \Psi(a_i, T)}{\partial T} = -S, \qquad \frac{\partial \Psi(a_i, T)}{\partial a_i} = -A_i, \tag{2.162}$$

et l'énergie est donnée par

$$E = \Psi - T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_a. \tag{2.163}$$

Ainsi, connaissant la fonction $\Psi(a_i, T)$ on trouvera toutes les grandeurs fondamentales caractérisant le système considéré.

Dans le cas particulier où le paramètre extérieur est le volume, on dénotera l'énergie libre Ψ par $F(V, T)$ (l'énergie libre dans le sens restreint du terme). On aura alors les formules suivantes:

$$dF = -S\,dT - p\,dV, \tag{2.164}$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \tag{2.165}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \tag{2.166}$$

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{2.167}$$

La formule (2.165) renferme l'équation d'état du corps, tandis que la formule (2.167) définit l'énergie en fonction de la température et du volume.

Si on prend la pression pour paramètre extérieur, l'autre variable indépendante étant la température, on trouvera la fonction caractéristique en transformant l'égalité (2.164) de telle sorte que cette dernière contienne les différentielles de ces variables. Pour cela, ajoutons $d(pV)$ aux deux membres de (2.164):

$$d(F + pV) = -S\,dT + V\,dp.$$

En introduisant la fonction Φ des variables p et T, on a

$$\Phi = \Phi(p, T) = F + pV = E - TS + pV = H - TS. \tag{2.168}$$

et on obtient

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp. \tag{2.169}$$

On en déduit

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \quad S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}, \tag{2.170}$$

et de (2.168) et (2.170) on obtient

$$H = \Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}. \tag{2.171}$$

La fonction Φ est le *potentiel thermodynamique* ou l'*enthalpie libre*. Les formules précédentes montrent que le potentiel thermodynamique est la fonction caractéristique d'un système pour les variables indépendantes p et T.

On a indiqué au § 10 que l'enthalpie H représentait l'énergie du système « élargi », lorsqu'on incorpore au système, en plus du corps étudié, le poids qui produit la pression p. De manière analogue, le potentiel thermodynamique Φ représente l'énergie libre Ψ de ce système élargi *). Il s'ensuit que les égalités (2.168) à (2.171) se déduisent aussitôt des formules générales (2.161) à (2.163) dès qu'on les applique au système élargi en y remplaçant a par p, A par $-V$ (cf. § 10), Ψ par Φ et E par H.

Il est aisé de s'assurer ensuite que pour les variables S et V la fonction caractéristique est représentée par $E = E(S, V)$ et pour les variables S et p, par $H(S, p)$.

---

*) Différents auteurs utilisent des dénominations différentes pour les fonctions caractéristiques dont certaines sont mal appropriées. On est enclin à penser que la terminologie la plus adéquate serait la suivante: $\Psi(T, a_i)$ (fonction caractéristique en général pour les variables indépendantes T et certains paramètres extérieurs) — potentiel thermodynamique; $F(T, V)$ — énergie libre; $\Phi(T, p)$ — enthalpie libre. Néanmoins, on utilisera les dénominations les plus courantes, celles que le lecteur trouvera dans le texte.

Problèmes

1. Démontrer qu'en prenant p et H (enthalpie) pour variables indépendantes, la fonction caractéristique sera l'entropie $S(H, p)$. En utilisant cette fonction caractéristique déterminons $(\partial T/\partial p)_H$ qui figure dans l'équation (2.115) exprimant l'effet Joule-Thomson.

Solution.

$$T\,dS = dH - V\,dp, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -T^2 \frac{\partial^2 S}{\partial H\,\partial p} = T^2 \left(\frac{\partial (V/T)}{\partial H}\right)_p = \frac{T^2}{C_p}\left(\frac{\partial (V/T)}{\partial T}\right)_p.$$

2. Calculer le potentiel thermodynamique du rayonnement d'équilibre et expliquer pourquoi Φ ne peut servir, dans ce cas, de fonction caractéristique.

Réponse. $\Phi = 0$. Les grandeurs p et T ne sont pas des variables indépendantes étant liées entre elles par l'égalité $p = (1/3)\,aT^4$.

3. Si l'entropie S et la pression p sont les variables indépendantes, l'enthalpie H sert de fonction caractéristique. Connaissant $H(S, p)$ trouver les expressions de la capacité calorifique C_p, du coefficient de dilatation thermique $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, de la compressibilité adiabatique $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ et de la vitesse du son $a = \sqrt{(\partial p/\partial \rho)_S}$ (ρ étant la densité).

Solution. On déduit de l'équation $dH = T\,dS + V\,dp$

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}, \qquad V = \frac{\partial H}{\partial p},$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial H/\partial S}{\partial^2 H/\partial S^2}, \quad \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 H/\partial p\,\partial S}{\partial H/\partial p \cdot \partial^2 H/\partial S^2},$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\partial^2 H/\partial p^2}{\partial H/\partial p}, \qquad a = \frac{\partial h}{\partial p}\sqrt{-\frac{1}{\partial^2 h/\partial p^2}},$$

où h est l'enthalpie massique.

CHAPITRE 3

ÉTATS HORS D'ÉQUILIBRE. LES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE ET LEURS APPLICATIONS

§ 28. Accroissement d'entropie dans une transformation adiabatique irréversible assurant le passage d'un état d'équilibre à un autre

La thermodynamique permet de tirer différentes conclusions concernant les *transformations irréversibles*. Ces conclusions permettent d'étudier la question du sens des transformations irréversibles, la possibilité de leur évolution dans des conditions données et de formuler les conditions d'équilibre des systèmes.

Pour passer d'un état d'équilibre du système à un autre, il n'est pas indispensable de réaliser une transformation quasi statique. Supposons qu'un système se trouvait initialement dans un état d'équilibre. On peut modifier rapidement (de façon non quasi statique) les paramètres extérieurs du système ou bien la température des corps environnants de telle sorte qu'ils prendront finalement de nouvelles valeurs constantes. L'état d'équilibre du système en sera rompu et des transformations irréversibles se produiront dans le système. A la longue, le système atteindra à un nouvel état d'équilibre correspondant aux nouvelles conditions extérieures.

En qualité d'exemple d'une telle transformation, on peut considérer la dilatation d'un gaz résultant d'un déplacement rapide du piston obturant le récipient contenant ce gaz. Le déplacement rapide du piston perturbe la distribution uniforme de la densité et de la température dans le gaz. Cependant, après l'arrêt du piston, la densité et la température du gaz s'égalisent et le gaz retrouve un état d'équilibre thermodynamique.

Considérons le passage adiabatique irréversible du système d'un état d'équilibre dans un autre état d'équilibre, afin de démontrer que l'entropie du système augmente (ou tout au moins reste inchangée) au cours d'une telle transition. La démonstration se fonde sur le postulat de l'impossibilité de réalisation d'un perpetuum mobile de seconde espèce.

A l'équilibre, l'état d'un système peut être caractérisé par les valeurs des paramètres $a_1, \ldots, a_n$ et de l'énergie E (plus brièvement, par la définition de a_i et E). Envisageons la succession suivante des transformations évoluant dans le système. Posons qu'au début le système se trouvait dans un certain état d'équilibre (a_i^0, E^0). Dans

cet état, l'entropie du système est égale à $S^0 = S(a_i^0, E^0)$. Modifions les paramètres extérieurs jusqu'aux valeurs a_i' par un procédé adiabatique mais non quasi statique. Tout d'abord, l'équilibre se trouve rompu ; après que le système sera parvenu à un nouvel équilibre, son état sera caractérisé par (a_i', E'). Dans ce nouvel état, l'entropie sera égale à $S' = S(a_i', E')$. En général, $S' \neq S^0$, puisque la transformation réalisée quoique adiabatique, a été irréversible, i.e. non quasi statique. Modifions maintenant les paramètres extérieurs de façon adiabatique et *quasi statique* jusqu'à ce qu'ils retrouvent leurs valeurs initiales a_i^0. Lors de cette transformation adiabatique et quasi statique, l'énergie variera et prendra la valeur E'', tandis que l'entropie restera constante et gardera la valeur S', de sorte que $S(a_i^0, E'') = S(a_i', E') = S'$. Le système se trouve alors dans l'état (a_i^0, E'') et quoique les paramètres extérieurs aient les mêmes valeurs qu'initialement, le système n'a pas parcouru un cycle puisque $E'' \neq E^0$. Du fait de ces deux transformations adiabatiques, le système a fourni un travail $W = E^0 - E''$.

En raison de l'irréalisabilité du perpetuum mobile de seconde espèce, ce travail W est négatif (ou nul). En effet, si le travail était positif ($W > 0$), ces transformations (que l'on pourrait répéter un grand nombre de fois) permettraient de produire du travail uniquement aux dépens d'une diminution de l'énergie de notre système adiabatique isolé, autrement dit, aux dépens de son refroidissement. (Après chaque transformation, les paramètres extérieurs retrouvent leurs valeurs initiales, l'énergie diminue et par conséquent la température du système s'abaisse).

On a donc $W \leqslant 0$ et par suite $E^0 \leqslant E''$. Comme $\partial S/\partial E = 1/T$, S est une fonction non décroissante de E et donc

$$S' - S^0 = S(a_i^0, E'') - S(a_i^0, E^0) \geqslant 0, \tag{3.1}$$

i.e.

$$S' \geqslant S^0. \tag{3.2}$$

Ainsi se trouve démontrée notre proposition que l'entropie augmente au cours des transformations adiabatiques irréversibles faisant passer le système d'un état d'équilibre dans un autre état d'équilibre. L'exemple le plus simple d'une telle transformation est la dilatation d'un gaz dans le vide qui s'accompagne, conformément à la proposition qui vient d'être démontrée, d'un accroissement d'entropie du gaz. Dans le cas d'un gaz parfait satisfaisant à la loi de Joule, lors de la dilatation du gaz dans le vide (aucun travail n'étant produit, la température du gaz ne change pas ; cf. § 12) son entropie augmente, comme on peut s'en assurer en examinant la formule donnant son entropie, selon laquelle, à température constante, l'entropie croît proportionnellement au logarithme du volume du gaz (cf. § 17).

Un autre exemple d'application du théorème relatif à l'accroissement d'entropie est celui de nombreux cas de mouvement d'un liquide visqueux, tel que les oscillations que l'on observe dans les liquides lors de la propagation du son. Dans ce dernier cas, on peut admettre que l'état de chaque élément de volume du liquide peut être déterminé, comme à l'équilibre, par la densité et la température. Dans les liquides, le coefficient de conductibilité thermique est petit devant le quotient du coefficient de viscosité par la densité, ce qui permet de négliger la conductibilité thermique et de poser que chaque élément de volume du liquide en mouvement est adiabatique. On peut donc affirmer que son entropie augmente lors du mouvement (ou reste constante si la transformation est réversible).

§ 29. Définition de l'entropie des états hors d'équilibre

Dans ce qui précède, l'entropie avait été définie à l'aide de l'égalité fondamentale (2.56) exprimant le second principe pour les transformations quasi statiques qui constituent une suite d'états d'équilibre. L'entropie a donc été définie *uniquement pour des états d'équilibre*. Comme à l'équilibre l'état du système est déterminé dès qu'on indique les valeurs des paramètres extérieurs et de la température (ou encore les valeurs des paramètres extérieurs et de l'énergie), l'entropie en tant que fonction d'état est définie comme une fonction de ces grandeurs. Il en est de même pour l'énergie libre Ψ qui, étant exprimée en fonction de l'entropie par la formule $\Psi = E - TS$, n'a été définie jusqu'ici que pour les états d'équilibre.

Pour les états hors d'équilibre, les paramètres intérieurs du système ne sont plus des fonctions des paramètres extérieurs et de la température. De ce fait, pour caractériser un état hors d'équilibre, on doit indiquer, en plus des valeurs des paramètres extérieurs et de la température (ou de l'énergie du système), les valeurs d'un ou de plusieurs paramètres intérieurs. Par exemple, pour décrire l'état hors d'équilibre d'un gaz, on doit indiquer, en plus du volume du récipient qui le contient et de son énergie totale, la distribution de la densité dans le récipient, et dans le cas où la température ne serait pas uniforme, la distribution de celle-ci. Dans le cas où il s'agit d'un mélange de substances susceptibles de réagir chimiquement, on doit indiquer, outre le volume et la température, encore le nombre de moles des substances ayant réagi (à l'état d'équilibre ces nombres seraient des fonctions du volume et de la température et il n'aurait pas été nécessaire de les indiquer spécialement). Dans les états hors d'équilibre, l'entropie et l'énergie libre doivent être des fonctions d'état, mais elles doivent dépendre d'un plus grand nombre de variables que dans le cas d'un état d'équilibre; elles doivent dépendre non seulement des paramètres extérieurs et de la

température, mais encore des paramètres intérieurs caractérisant l'état hors d'équilibre considéré.

Commençons par généraliser la définition de l'*entropie* pour les états hors d'équilibre. Deux cas sont à envisager:

1) la température du système est uniforme (système *thermiquement homogène*);

2) différentes parties du système ont des températures différentes.

Considérons d'abord le cas des systèmes thermiquement homogènes. La définition de l'entropie d'un état hors d'équilibre se fonde sur le fait que la variation d'entropie accompagnant le passage à un état hors d'équilibre est donnée par la même équation que pour les états d'équilibre, i.e.

$$T\,dS = dE + dW, \tag{3.3}$$

à condition que *le passage à l'état hors d'équilibre s'effectue de façon quasi statique*. A première vue, il semblerait que cette définition est dénuée de sens. En effet, une transformation quasi statique est une succession d'états d'équilibre et ne peut donc conduire à un état hors d'équilibre. Il importe donc de préciser ce qu'il faut entendre par « passage quasi statique à un état hors d'équilibre » et d'expliquer comment on peut le réaliser.

Prenons un exemple simple. Soit un gaz contenu dans un récipient. En l'absence de tout champ extérieur, à l'état d'équilibre la densité du gaz sera uniforme et le centre de masse se situera au centre géométrique du récipient. L'état du gaz caractérisé par une distribution non uniforme de la densité, pour laquelle le centre de masse du gaz ne coïncide plus avec le centre géométrique du récipient, sera un état hors d'équilibre. Mais en présence d'un champ de pesanteur adéquat, cet état à densité non uniforme sera un état d'équilibre. On peut créer le champ de pesanteur requis à l'aide d'un processus quasi statique et parvenir ainsi, de façon quasi statique, à l'état caractérisé par une distribution non uniforme de la densité.

On pose, *par définition*, que l'entropie d'un état hors d'équilibre, caractérisé par une distribution non uniforme de la densité en l'absence de tout champ extérieur, est égale à l'entropie d'un état d'équilibre présentant la même distribution de la densité, mais en présence d'un champ de pesanteur approprié. Notons que les énergies de ces deux états, sans champ extérieur et avec champ extérieur, sont différentes. En introduisant un champ de forces supplémentaire, on peut assurer le passage quasi statique d'un état arbitraire hors d'équilibre d'un système thermiquement homogène, caractérisé par des valeurs connues de certains paramètres intérieurs (qui sont des fonctions des coordonnées et des vitesses des molécules composant le système), dans un autre état présentant les mêmes valeurs des paramètres intérieurs. Par définition, l'entropie de cet état hors

d'équilibre est égale à l'entropie de l'état d'équilibre (l'état d'équilibre résultant de la présence d'un champ de forces supplémentaire) présentant les mêmes valeurs des paramètres intérieurs considérés.

En présence d'un champ de forces supplémentaire, le système se trouve caractérisé non seulement par les paramètres extérieurs $a_1, \ldots, a_n$ qui déterminent son état en l'absence de champ, mais encore par les paramètres extérieurs $x_1, \ldots, x_m$ qui déterminent l'intensité de ce champ. (Dans l'exemple cité d'un gaz de densité non uniforme, ce paramètre extérieur serait l'intensité $x = g$ du champ de pesanteur.) La variation d'entropie accompagnant les transformations quasi statiques réalisées en présence d'un champ supplémentaire vérifie l'équation

$$T\,dS = dE^* + \sum A_i\,da_i + \sum \xi_k\,dx_k. \tag{3.4}$$

Ici E^* est l'énergie du système en présence du champ supplémentaire, autrement dit l'énergie potentielle de ce champ est incluse dans E^* ; ξ_k sont les « forces extérieures généralisées » correspondant aux paramètres extérieurs x_k. Les ξ_k sont des paramètres intérieurs (de même que la pression est un paramètre intérieur lorsque le volume est considéré comme un paramètre extérieur) qui caractérisent l'état du système. Dans l'exemple cité plus haut, la « force extérieure généralisée » correspondant à l'intensité du champ de pesanteur, est égale à $-m\xi$, où ξ est la coordonnée verticale du centre de masse du gaz et m la masse du gaz. En effet, le travail fourni lors de l'application du champ de pesanteur g peut s'écrire sous la forme $-m\xi\,dg$. La coordonnée du centre de masse ξ est une fonction des coordonnées des molécules du gaz, c'est donc un paramètre intérieur caractérisant l'état considéré.

L'état hors d'équilibre existant en l'absence de tout champ supplémentaire est caractérisé par les mêmes valeurs de ξ_k (et par les mêmes a_k), mais son énergie E diffère de l'énergie E^* de la valeur $-\sum x_k\xi_k$ de l'énergie potentielle (on suppose qu'en l'absence de champ tous les x_k deviennent nuls). Par conséquent, l'énergie de l'état hors d'équilibre est égale à

$$E = E^* + \sum x_k\xi_k. \tag{3.5}$$

La quantité $\sum x_k\xi_k$ est égale au travail produit lorsqu'on branche le champ assez rapidement pour que les valeurs de ξ_k n'aient pas le temps de varier lorsque x_k passe de zéro à la valeur prévue. Par définition, l'entropie de cet état hors d'équilibre est égale à l'entropie S de l'état qui s'établit en présence du champ supplémentaire. Si on l'exprime en fonction de l'énergie E, des paramètres intérieurs ξ_k et des paramètres extérieurs a_i, selon (3.4) et (3.5) $S\,(E, a_i, \xi_k)$ doit vérifier l'équation

$$T\,dS = dE + \sum A_i\,da_i - \sum x_k\,d\xi_k, \tag{3.6}$$

qui est valable pour les transitions entre des états d'équilibre, i.e. pour des transformations irréversibles liées à une variation des paramètres intérieurs ξ_k. On doit remarquer que les forces extérieures généralisées A_i dépendent non seulement de l'énergie E et des paramètres extérieurs a_i, mais aussi des paramètres intérieurs ξ_k ; les paramètres x_k sont aussi des fonctions de ces quantités [on déduit de (3.6) que $x_k = -T\,\partial S\,(E,\ a_i,\ \xi_k/\partial\xi_k)$].

Considérons un autre exemple de réalisation quasi statique d'un état hors d'équilibre. Soit un diélectrique. En l'absence de champ électrique extérieur, à l'équilibre le moment électrique d'un bloc de diélectrique est égal à zéro (on suppose qu'il s'agit d'un diélectrique ordinaire dénué de propriétés piézoélectriques). L'état caractérisé par un moment électrique M différent de zéro sera un état hors d'équilibre (on notera que M est un paramètre intérieur). Cet état avec M différent de zéro peut être réalisé par une transformation quasi statique en appliquant un champ électrique. La valeur de l'intensité $\mathscr{E}$ du champ électrique régnant dans le diélectrique peut être assimilée au paramètre extérieur x. M sera alors proportionnel à $\mathscr{E}$ correspondant, qui joue ici le rôle de « force extérieure généralisée », puisque le produit $M\,d\mathscr{E}$ est égal au travail. Par définition, l'entropie des états de même moment électrique, l'un en l'absence du champ $\mathscr{E}$, et l'autre avec champ, est la même. Les énergies de l'unité de volume du diélectrique pris dans ces deux états diffèrent l'une de l'autre de l'énergie du moment M dans le champ $\mathscr{E}$, i.e. de la quantité $M\mathscr{E}$.

Un cas important de systèmes hors d'équilibre est celui des mélanges de substances susceptibles de réagir chimiquement les unes avec les autres tant qu'elles ne se trouvent pas en équilibre chimique. Quoiqu'en principe on pourrait déterminer l'entropie de ces systèmes en introduisant entre les atomes un champ auxiliaire, on procède de façon différente (cette question fait l'objet du § 48).

Notons que la mise en œuvre des méthodes de la thermodynamique statistique permet de démontrer que la définition de l'entropie donnée plus haut s'applique à un *état arbitraire hors d'équilibre*.

Etudions maintenant le cas des systèmes qui ne sont pas thermiquement homogènes, i.e. lorsque leurs différentes parties ont des températures différentes. On supposera que le système considéré peut être divisé en un certain nombre (à la limite, en un nombre infini) de parties thermiquement homogènes. *On définira l'entropie d'un tel système par la somme des entropies de ses parties thermiquement homogènes.* On notera expressément qu'à l'instar de la définition de l'entropie d'un système de corps à l'état d'équilibre en tant que somme des entropies de ses parties, la définition ci-dessus n'est valable que si l'énergie du système est égale à la somme des énergies de ses parties.

On aboutira à cette définition si on définira l'entropie d'un système thermiquement non homogène par l'égalité

$$dS = \sum_h \frac{1}{T_h} \left\{ dE_h + \sum_k A_{hk}\, da_{hk} \right\}. \tag{3.7}$$

Cette égalité se rapporte à une transition quasi statique dans un état hors d'équilibre d'un système dont les parties ont des températures T_h différentes, dont les énergies sont égales à E_h et qui fournissent un travail égal à $\sum_k A_{hk}\, da_{hk}$. Pour que cette transition quasi statique dans un état où les parties du système auraient des températures différentes devienne possible, on doit disposer des parois adiabatiques entre les parties thermiquement homogènes du système. Ce sont ces parois adiabatiques qui rendent possible le passage quasi statique dans un état thermiquement non homogène. Ces parois jouent ici le même rôle que le champ extérieur dont il a été question plus haut.

§ 30. Définition de l'énergie libre d'un état hors d'équilibre

Ayant donné une définition de l'entropie d'un système se trouvant à l'état hors d'équilibre, on peut définir son énergie libre Ψ à l'aide de la même expression que celle qu'on utilise pour les états d'équilibre. Par définition, pour un système thermiquement homogène

$$\Psi = E - TS. \tag{3.8}$$

Pour un système thermiquement non homogène, l'énergie libre est égale à la somme des énergies libres des parties thermiquement homogènes du système. La différence des énergies libres de deux états hors d'équilibre est égale au travail qu'il faut fournir pour faire passer le système d'un état dans l'autre par une transformation quasi statique et isotherme (telle qu'elle a été décrite à la page 103) que l'on réalise à l'aide d'un champ de forces extérieures (en tenant compte du travail de branchement de ce champ, travail égal à l'énergie potentielle de ce champ). En effet, en présence de forces extérieures, l'énergie libre $\Psi^* = E^* - TS$ doit vérifier (puisqu'il s'agit d'une transformation quasi statique) l'équation suivante déduite de (3.4):

$$d\Psi^* = -S\, dT - \sum A_i\, da_i - \sum \xi_k\, dx_k. \tag{3.9}$$

La différence des valeurs de l'énergie libre pour deux états est égale au travail fourni lors du passage isotherme quasi statique entre ces états.

L'énergie libre d'un état hors-d'équilibre, égale à

$$\Psi = E - TS = E^* + \sum_k x_k \xi_k - TS = \Psi^* + \sum_k x_k \xi_k, \qquad (3.10)$$

se déduit de Ψ^* en retranchant le travail fourni par le système lors de l'application du champ de forces; ce travail est égal à l'énergie potentielle de ce champ $\Pi = -\sum_k x_k \xi_k$. Il résulte de (3.9) et (3.10) que l'énergie libre de n'importe quelle transformation (irréversible ou réversible), caractérisée par les paramètres intérieurs ξ_k, doit vérifier l'équation

$$d\Psi\,(T,\, a_i,\, \xi_k) = -S\,dT - \sum A_i\,da_i + \sum_k x_k\,d\xi_k, \qquad (3.11)$$

où S, A_i, x_k sont des fonctions de T, a_i, ξ_k.

§ 31. Variation d'entropie dans les transformations irréversibles

On démontrera le théorème fondamental concernant des transformations adiabatiques arbitraires. L'*entropie du système croît dans toutes les transformations adiabatiques* (ou tout au moins ne change pas). On peut considérer les transformations réversibles comme un cas limite des transformations irréversibles. Le théorème qui a été démontré au § 28 est un cas particulier de ce théorème général. Pour démontrer ce dernier théorème, on peut généraliser les raisonnements développés au § 28 en y introduisant les états hors d'équilibre par le procédé indiqué au § 29.

Posons que le système est thermiquement homogène et qu'il se trouvait initialement dans un état qu'on admettra être hors d'équilibre, caractérisé par des valeurs déterminées de l'énergie $E^{(1)}$ et des paramètres extérieurs et intérieurs $a_i^{(1)}$, $\xi_k^{(1)}$; dans cet état, l'entropie est égale à $S^{(1)} = S\,(E^{(1)},\, a_i^{(1)},\, \xi_k^{(1)})$. Le système étant adiabatiquement isolé, on modifie les paramètres extérieurs a_i; le système est alors le siège de transformations irréversibles et il passe dans un autre état également hors d'équilibre, caractérisé par les valeurs $E^{(2)}$, $a_i^{(2)}$, $\xi_k^{(2)}$ et l'entropie $S^{(2)} = S\,(E^{(2)},\, a_i^{(2)},\, \xi_k^{(2)})$. A cet instant, on fait agir un champ supplémentaire, caractérisé par des grandeurs $x_k^{(2)}$; sous l'action de ce champ, les valeurs des paramètres intérieurs $\xi_k^{(2)}$ deviennent alors des valeurs d'équilibre correspondant à ce champ. Après cela, le système se trouve dans un état d'équilibre; conformément à la définition de l'entropie, donnée au § 29, celle-ci conserve sa valeur $S^{(2)}$, les a_i et les ξ_k conservent leurs valeurs $a_i^{(2)}$ et $\xi_k^{(2)}$, tandis que l'énergie $E^{*(2)}$ différera de $E^{(2)}$ de la valeur de l'énergie potentielle du champ de forces, qui est égale à $\Pi^{(2)} = -\sum x_k^{(2)} \xi_k^{(2)}$, de sorte que $E^{*(2)} = E^{(2)} - \sum x_k^{(2)} \xi_k^{(2)}$. Le champ doit être appliqué « instantanément », ou plus exactement le temps de son branchement doit être petit devant le temps au cours

duquel les paramètres $\xi_k^{(2)}$ varient lors de l'évolution de la transformation irréversible, i.e. au cours du temps de variation de x_h de zéro à $x_k^{(2)}$ les paramètres ξ_h doivent conserver la valeur $\xi_k^{(2)}$. Dans ce cas, le travail fourni par le système lors de l'application du champ sera produit à ξ_h constants et sera égal à $\sum x_k^{(2)} \xi_k^{(2)}$.

Le système se trouvant à l'équilibre, on fait varier de façon adiabatique et quasi statique les grandeurs a_i et x_h, ce qui fait passer le système dans l'état caractérisé par les valeurs $a_i = a_i^{(1)}$ et $x_k = x_k^{(1)}$ qui sont telles que les valeurs initiales $\xi_k^{(1)}$ deviennent des valeurs d'équilibre. Pendant cette transformation adiabatique quasi statique, l'entropie du système ne varie pas et reste égale à $S^{(2)}$. Enfin, on supprime « instantanément » (dans le même sens que plus haut) le champ de forces, et comme le système fournit alors du travail, il se trouvera dans un état hors d'équilibre dans lequel les valeurs de a_i, ξ_k seront les mêmes qu'initialement $(a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)})$. Notons $E^{(3)}$ l'énergie de cet état dont l'entropie est, par définition, égale à $S^{(2)} = S\,(E^{(3)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)})$.

Le travail qui aura été fourni par le système au cours de toutes ces transformations adiabatiques est égal à

$$W = E^{(1)} - E^{(3)}. \tag{3.12}$$

Le perpetuum mobile de seconde espèce étant irréalisable, ce travail ne peut être positif, i.e. $E^{(3)} \geqslant E^{(1)}$, et comme $(\partial S/\partial E) = 1/T > 0$, on en déduit que

$$S^{(2)} = S\,(E^{(3)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}) \geqslant S\,(E^{(1)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}) = S^{(1)}, \tag{3.13}$$

i.e.

$$S^{(2)} \geqslant S^{(1)}, \tag{3.14}$$

ce qui démontre notre théorème.

En tenant compte de (3.6), la variation d'entropie accompagnant une transformation adiabatique pour laquelle $dQ = dE + \sum A_k\, da_k = 0$, peut s'écrire sous la forme

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_k}\right)_{E,\,a} d\xi_k.$$

Dénotons par $d\xi_k/dt$ les dérivées des paramètres intérieurs par rapport au temps. Ces dérivées sont des fonctions de tous les E, ξ_h, a_i. Comme l'entropie ne peut pas diminuer dans les transformations adiabatiques, on obtient

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_k}\right)_{E,\,a} \frac{d\xi_k}{dt} \geqslant 0. \tag{3.15}$$

Ce résultat peut être étendu aux systèmes thermiquement non homogènes (systèmes dont les parties ont des températures diffé-

rentes) que l'on peut cependant diviser en parties thermiquement homogènes (même si ces parties sont infiniment petites). Dans ces conditions, quelle que soit la transformation adiabatique, l'entropie du système égale par définition (p. 105) à la somme des entropies de ses parties, doit augmenter, ou à la rigueur, rester inchangée. Dénotons respectivement par a_{ih}, ξ_{kh}, E_h, S_h, T_h les paramètres extérieurs et intérieurs, l'énergie, l'entropie et la température d'une partie thermiquement homogène du système. On a alors

$$dS_h = \frac{1}{T_h}\left\{dE_h + \sum_i A_{hi}\,da_{hi}\right\} + (dS_h)_{E,\,a} = \frac{dQ_h}{T_h} + (dS_h)_{E,\,a}. \qquad (3.16)$$

La quantité de chaleur dQ_h reçue par la h-ième partie du système peut être représentée par

$$dQ_h = \sum_l dQ_{hl}, \qquad (3.17)$$

où dQ_{hl} est la quantité de chaleur que la h-ième partie reçoit de la l-ième partie du système. Il est alors évident que

$$dQ_{hl} = -dQ_{lh}. \qquad (3.18)$$

La variation d'entropie du système tout entier est

$$dS = \sum_h dS_h = \sum_{hl} \frac{dQ_{hl}}{T_h} + \sum_h (dS_h)_{E,\,a}; \qquad (3.19)$$

compte tenu de (3.18), on peut récrire (3.19) comme suit :

$$dS = \frac{1}{2}\sum_{hl} dQ_{hl}\left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_l}\right) + \sum_h (dS_h)_{E,\,a}. \qquad (3.20)$$

Or $(dS_h)_{E,a} \geqslant 0$. La première somme est également positive (ou égale à zéro), vu que dQ_{hl} a le même signe que la différence $1/T_h - 1/T_l$, puisque la chaleur passe du corps chaud au corps froid. Par conséquent

$$dS \geqslant 0. \qquad (3.21)$$

§ 32. Variation de l'énergie libre dans les transformations irréversibles

Dans les transformations isothermes irréversibles évoluant sans production de travail, l'énergie libre du système décroît (ou reste inchangée). Ce théorème concernant le signe de la variation de l'énergie libre dans les transformations irréversibles peut être démontré à l'aide de raisonnements analogues à ceux du paragraphe précédent.

Posons qu'au début le système se trouvait dans l'état 1 (d'une manière générale, c'est un état hors d'équilibre) et que les paramètres

extérieurs et intérieurs étaient $a_i^{(1)}$, $\xi_k^{(1)}$. La température a la valeur T (on considère un système thermiquement homogène) et est maintenue constante dans toutes les transformations envisagées en plaçant le système dans un thermostat. Supposons que le système passe ensuite dans un état 2 ($a_i^{(2)}$, $\xi_k^{(2)}$), également hors d'équilibre. Au cours de cette transformation, les paramètres extérieurs ont pu être modifiés jusqu'aux valeurs $a_i^{(2)}$, mais telles que le travail accompli a été nul. Par suite des transformations irréversibles évoluant dans le système, les paramètres intérieurs ont varié jusqu'aux valeurs $\xi_k^{(2)}$. On fait agir alors un champ de forces auxiliaire tel que les valeurs $\xi_k^{(2)}$ des paramètres intérieurs deviennent des valeurs d'équilibre. Ensuite on fait varier, de façon quasi statique, les paramètres extérieurs a_i jusqu'à ce qu'ils reprennent les valeurs $a_i^{(1)}$, tandis que les paramètres x_i caractérisant le champ de forces auxiliaire varient jusqu'aux valeurs $x_i = x_i^{(1)}$ qui sont telles que l'état 1 devient un état d'équilibre. Cette dernière transformation s'accompagne de la production d'un travail. Ensuite, on supprime le champ de forces auxiliaire et le système se retrouve dans l'état 1. Ainsi le système a parcouru un cycle isotherme; le travail produit au cours de ce cycle ne peut être positif puisque le perpetuum mobile de seconde espèce est irréalisable. Ce travail est égal à la somme des travaux suivants: travail produit lors de l'application du champ de forces $\sum \xi_k^{(2)} x_k^{(2)}$. travail produit au cours de la transformation quasi statique $\Psi^{*(2)} - \Psi^{*(1)}$ et travail produit lors de la suppression du champ auxiliaire $-\sum \xi_k^{(1)} x_k^{(1)}$:

$$W = \Psi^{*(2)} - \Psi^{*(1)} + \sum_k (\xi_k^{(2)} x_k^{(2)} - \xi_k^{(1)} x_k^{(1)}) = \Psi^{(2)} - \Psi^{(1)} \leqslant 0, \quad (3.22)$$

soit

$$\Psi^{(2)} \leqslant \Psi^{(1)}, \quad (3.23)$$

et c'est ce qu'il fallait démontrer.

On en déduit, comme au § 30, l'inégalité

$$\sum \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi_k}\right)_{T,\, a_i} \frac{d\xi_k}{dt} \leqslant 0. \quad (3.24)$$

§ 33. Conditions d'équilibre d'un système

Les théorèmes relatifs à l'accroissement d'entropie dans les transformations adiabatiques irréversibles et à la diminution de l'énergie libre dans les transformations isothermes évoluant sans production de travail permettent de formuler les *conditions d'équilibre d'un système*. Pour pouvoir formuler ces conditions, il faut connaître l'expression de l'énergie libre (ou de l'entropie) des états hors d'équilibre.

Considérons un système dont les paramètres extérieurs a_i et l'énergie E sont donnés (système adiabatiquement isolé). Dans ce cas, la condition d'équilibre est que l'entropie S (E, a_i, ξ_k) du système soit maximale pour les paramètres intérieurs ξ_k correspondant à l'équilibre et pour E et a_i donnés. Cette condition d'équilibre du système (pour les transformations liées à la variation des paramètres ξ_k considérés) est suffisante par suite de l'inégalité (3.15). En effet, si pour des valeurs données de E et a_i et pour des valeurs déterminées de $\xi_k = \xi_k^0$ l'entropie était maximale, n'importe quelle variation de ξ_k donnerait lieu à une diminution d'entropie, ce qui est impossible en vertu de la propriété de l'entropie de croître, ou tout au moins de rester constante dans les transformations adiabatiques.

Par conséquent, la condition d'équilibre s'exprime par

$$S\,(E,\ a_i,\ \xi_k) = \max, \tag{3.25}$$

à condition que $E = \text{const}$, $a_i = \text{const}$, et seuls les paramètres intérieurs ξ_k varient. Il est clair que ces conditions d'équilibre seront satisfaites si

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i}\right)_{E,\,a_i} = 0,\ i = 1,\ \ldots,\ n, \tag{3.26}$$

$$(d^2S)_{E,\,a_i} = \sum_{k,\,h} \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_k \partial \xi_h}\, d\xi_k\, d\xi_h < 0. \tag{3.27}$$

On admet alors que les paramètres ξ_k sont indépendants, i.e. ne sont liés entre eux par aucune équation.

Si la seconde différentielle $(d^2S)_{E,a_i}$ est positive, il n'y aura pas d'équilibre (on dit parfois que l'équilibre serait alors instable, mais ce n'est pas à recommander). Si la seconde différentielle peut s'annuler, on devra se livrer à une étude des différentielles supérieures.

Si la température et les paramètres extérieurs a_i sont fixés (système placé dans un thermostat), l'équilibre sera assuré si l'énergie libre Ψ $(T,\ a_i,\ \xi_k)$ du système est minimale. Cette condition d'équilibre est suffisante puisque, Ψ étant minimal, une tranfsormation isotherme ne produisant aucun travail est impossible.

La condition d'équilibre s'écrit donc

$$\Psi\,(T,\ a_i,\ \xi_k) = \min, \tag{3.28}$$

à condition que $T = \text{const}$, $a_i = \text{const}$ et seuls varient les paramètres intérieurs ξ_k.

De même que dans la formulation des conditions d'équilibre fondée sur l'entropie, dans le cas présent l'équilibre sera réalisé si

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi_k}\right)_{T,\,a_i} = 0 \tag{3.29}$$

et

$$(d^2\Psi)_{T,\,a_i} > 0. \tag{3.30}$$

Suivant le choix des paramètres extérieurs, l'énergie libre Ψ figurant dans ces conditions d'équilibre possède, conformément au § 27, des valeurs différentes. Dans le cas particulier où le paramètre extérieur est le volume V, Ψ sera l'énergie libre dans le sens restreint du terme, i.e. la fonction F (cf. § 27). Si c'est la pression p qui est le paramètre extérieur, Ψ est le potentiel thermodynamique Φ.

Il faut savoir si les conditions (3.25) et (3.28) sont non seulement suffisantes mais aussi nécessaires pour qu'un système soit en équilibre. Précisons à ce propos que si l'inégalité (3.15) ou (3.24) est vérifiée pour une transformation hypothétique, cela ne signifie nullement que cette transformation soit effectivement réalisable. Rien ne prouve l'unicité de ces conditions pour qu'une transformation soit possible.

Il existe, par exemple, des réactions chimiques qui sont thermodynamiquement possibles dans certaines conditions (l'énergie libre des systèmes décroît), mais en fait ces réactions ne se produisent qu'en présence de catalyseurs (autres exemples: forme extérieure d'équilibre des cristaux, désaimantation d'un échantillon de fer). Les conditions thermodynamiques de l'équilibre ne sont des conditions nécessaires que lorsque sont assurées toutes les autres conditions rendant possible l'évolution des transformations menant à l'équilibre.

L'entropie peut avoir plusieurs maximums au lieu d'un seul (l'énergie libre peut avoir de même plusieurs minimums) et le système pourra avoir alors plusieurs états d'équilibre. L'état d'équilibre auquel correspond le plus grand maximum de l'entropie (le minimum le plus profond de l'énergie libre) est dit *état d'équilibre stable*; les autres états d'équilibre sont dits *métastables*; dans certaines conditions, le système peut passer de ces états métastables à l'état stable.

Problèmes

Démontrer que pour tout paramètre intérieur ξ on a l'égalité

$$T\left(\frac{\partial S\,(E,\,a,\,\xi)}{\partial \xi}\right)_{E,\,a} = -\left(\frac{\partial \Psi\,(T,\,a,\,\xi)}{\partial \xi}\right)_{T,\,a}.$$

Solution. Partant de la formule (3.8), $\Psi = E - TS$, on obtient (en posant $a = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}\right)_{T,\,a} d\xi + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{\xi,\,a} dT = dE - S\,dT - T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\xi,\,a} dE - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{E,\,a} d\xi.$$

Les termes contenant dE s'éliminent en vertu de (3.6) et les termes contenant dT s'éliminent en vertu de (3.11), et on obtient l'égalité indiquée.

§ 34. Quelques précisions concernant l'interprétation physique des lois de la thermodynamique

Nous connaissons maintenant les énoncés des principales propositions de la thermodynamique concernant aussi bien l'équilibre thermodynamique (§§ 6, 7, 8, 17 et 18) que les transformations menant à l'équilibre (§§ 31, 32, 33). Quoique le sens physique de ces propositions soit révélé de façon plus précise par la thermodynamique statistique, il convient d'esquisser ici cette question.

On avait déjà indiqué à la fin du § 6 ce que représentait l'équilibre thermodynamique, compte tenu de l'existence des *fluctuations* résultant du mouvement d'agitation thermique des molécules et des autres particules constituant les corps. L'état d'équilibre thermodynamique d'un système est un état moyen d'un système fermé, observé pendant une durée très longue dans des conditions extérieures données. La majeure partie de cette durée le système se trouve à proximité de cet état d'équilibre.

Il importe de souligner que les lois de la thermodynamique exposées aux §§ 17 et 18 restent parfaitement valables en thermodynamique statistique, i.e. lorsqu'on tient compte des fluctuations (vu qu'on envisage des systèmes composés d'un très grand nombre de particules). On doit seulement bien se rappeler que ces lois établissent des relations entre les valeurs *moyennes* des paramètres intérieurs figurant dans les expressions de ces lois, par exemple, la valeur moyenne de la pression d'un gaz, la valeur moyenne de la force électromotrice d'une pile, etc.

D'autre part, on n'arrive pas à délimiter nettement les « phénomènes régis par la thermodynamique phénoménologique » des « phénomènes de fluctuation ». Par exemple, on a étudié aux §§ 25 et 26 le rayonnement thermique en se plaçant au point de vue de la thermodynamique phénoménologique, et on avait caractérisé l'état de ce rayonnement comme on le fait en optique, i.e. par son intensité et son énergie. Conformément à ce qui vient d'être dit, les lois de Kirchhoff et de Stefan-Boltzmann (§§ 25, 26), ainsi que la formule de Planck qui y a été mentionnée, se rapportent aux valeurs *moyennes* de l'intensité et de l'énergie des rayonnements. Or tout système physique comporte un rayonnement, autrement dit un champ électromagnétique de fréquences optiques et de fréquences radioélectriques plus basses. La présence de rayonnements de la gamme des fréquences radioélectriques se manifeste dans l'existence de phénomènes que l'on appelle usuellement « fluctuations thermiques du courant » et « forces électromotrices de bruit thermique (ou de fluctuation) ». On les étudie généralement comme des phénomènes de fluctuation et leur étude théorique se fonde sur les méthodes de la physique statistique. Cette dernière approche résulte non pas de ce que la nature des phénomènes de fréquences optiques soit différente de celle

des phénomènes des fréquences radio, mais uniquement de ce que, dans ces deux gammes de fréquences, on attache de l'importance à des grandeurs physiques différentes.

Conformément aux possibilités expérimentales, dans la gamme des fréquences radio on étudie les courants circulant dans les conducteurs, la différence de potentiel aux bornes des capacités et les autres grandeurs qui dépendent *linéairement* des vecteurs du champ électromagnétique. A l'équilibre thermique, les valeurs moyennes de ces grandeurs sont nulles et les écarts par rapport à ces valeurs moyennes nulles doivent être considérés comme des fluctuations que l'on évalue par le carré moyen de l'intensité de courant ou de la différence de potentiel, ces fluctuations étant liées au carré moyen des vecteurs du champ électromagnétique. Dans le cas de l'approche « optique », ce qui compte dès le début, c'est l'énergie moyenne ou l'intensité moyenne du champ qui, dépendant quadratiquement des vecteurs du champ électromagnétique, sont différentes de zéro même à l'équilibre thermique.

Cet exemple montre bien qu'on ne peut diviser dogmatiquement les phénomènes en phénomènes « régis par la thermodynamique phénoménologique » et en « phénomènes de fluctuation ». L'approche plus générale de la thermodynamique statistique montre qu'une telle division résulte de la *position du problème* et non pas de la nature des phénomènes.

Les propositions relatives à l'accroissement d'entropie dans les transformations adiabatiques irréversibles (§ 31) et celles concernant la diminution de l'énergie libre restent valables en thermodynamique statistique, à cela près qu'elles sont vérifiées en moyenne pour un grand nombre de systèmes se trouvant dans des conditions identiques.

On notera encore que tous les énoncés qui ont été présentés (notamment ceux concernant les propriétés de l'équilibre thermodynamique (§ 6)) se rapportent aux *systèmes bornés*. Il est donc impossible de les étendre, sans autre forme de procès, à l'Univers tout entier. L'extrapolation injustifiée de la proposition fondamentale que tout système borné évolue au cours du temps vers un état d'équilibre, interprétée d'ailleurs sans tenir compte des fluctuations, a donné lieu à des conclusions concernant la *mort thermique de l'Univers*. Ces conclusions sont le résultat de l'application directe à l'Univers de *cette seule proposition*, sans recours aucun à des formulations mathématiques de la thermodynamique concernant l'entropie. On laissera cependant de côté le problème ardu de la thermodynamique de l'Univers, non seulement parce que cette question doit être traitée dans le cadre de la thermodynamique statistique, mais encore parce que ce problème ne peut être posé sans une étude préalable du *problème cosmologique* général, i.e. du problème de la structure et de l'évolution de l'Univers tout entier.

Problème *)

Utiliser les équations de la thermodynamique pour trouver la dépendance du carré moyen des fluctuations de la charge électrique sur le condensateur avec la capacité du condensateur et la température.

Solution. Considérons un condensateur à air plan fermé par un conducteur. A l'équilibre, la charge électrique moyenne sur ses armatures est évidemment nulle. Néanmoins, par suite des fluctuations, il y aura à tout instant des écarts par rapport à cette valeur moyenne. Si le produit de la capacité par la résistance fermant le condensateur est grand, les phénomènes évoluant dans le condensateur seront quasi stationnaires du point de vue électrodynamique, de sorte que chaque fois qu'une charge e apparaîtra sur l'une des armatures, une charge $-e$ apparaîtra sur l'autre. Le carré moyen de cette charge fluctuante e sera différent de zéro.

Le travail d'écartement de dx des armatures d'un condensateur plan est égal au produit de dx par la force d'attraction mutuelle des armatures, i.e. $-D^2S/8\pi$ (D — induction électrique, S — aire d'une armature), de sorte que

$$dW = -\frac{D^2S}{8\pi}\,dx.$$

Comme la charge portée par une armature est égale à $e = DS/4\pi$ et la capacité $C = S/4\pi x$ (x — écartement des armatures), on obtient

$$dW = (e^2/2C^2)\,dC. \tag{a}$$

Conformément à ce qui a été dit plus haut (p. 113), on caractérise les fluctuations par la valeur moyenne de e^2, de sorte que

$$dW = +(\overline{e^2}/2C^2)\,dC.$$

L'énergie E du système se compose de son énergie interne $U = U(T)$ qui dépend de la température (on ne tient pas compte de sa variation en fonction du volume massique, car on négligera la variation de ce dernier) et de l'énergie du champ dans le condensateur égale à $\overline{e^2}/2C$:

$$E = U(T) + \overline{e^2}/2C. \tag{b}$$

De toute évidence, la capacité C joue ici le rôle de paramètre extérieur. Pour simplifier les calculs, on remplacera C par un autre paramètre extérieur: $a = -1/2C$. En notant $\overline{e^2} = A$, on aura à la place de (a)

$$dW = A\,da, \tag{c}$$

ce qui montre que $\overline{e^2} = A$ joue le rôle de force extérieure généralisée correspondant au paramètre a. La formule (b) s'écrit maintenant

$$E = U(T) - Aa. \tag{d}$$

En appliquant l'équation (2.66) il vient

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + A = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a,$$

et en utilisant la formule (d) on trouve pour $A = A(a, T)$ une équation aux dérivées partielles

$$a\frac{\partial A}{\partial a} + T\frac{\partial A}{\partial T} = 0.$$

*) Ce problème a été conçu par G. S. Gorélik pour illustrer l'application de la thermodynamique phénoménologique aux fluctuations.

On trouve aisément sa solution générale en utilisant les méthodes générales de résolution des équations aux dérivées partielles d'ordre un (ou plus simplement en effectuant un changement de variables: $\xi = a/T$, $\eta = aT$); elle est de la forme

$$A = f_1(a, T),$$

où $f_1(a/T)$ est une fonction arbitraire (voir problème 1 du § 23). En passant aux variables $\overline{e^2}$ et C et en notant f la nouvelle fonction arbitraire, on trouve

$$\overline{e^2} = f(TC). \tag{e}$$

Ainsi la thermodynamique montre que $\overline{e^2}$ est fonction du produit TC. La forme de la fonction f n'est pas explicitée. La thermodynamique statistique donne la forme explicite de cette fonction, à savoir:

$$f(TC) = kTC,$$

où $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/K est la constante de Boltzmann [9].

§ 35. Notion de phase. Condition de stabilité d'un système monophasé

En thermodynamique, on appelle *phase* tout système homogène, i.e. un corps dont les propriétés physiques sont les mêmes dans tous les points. Tels sont, par exemple, un gaz contenu dans un récipient ou un corps monocristallin. Les variétés allotropiques d'un même corps appartiennent à des phases différentes. Lorsqu'un système (gazeux, liquide) se trouve soumis à l'action d'un champ de forces extérieures, par exemple à l'action d'un champ de pesanteur constant, ses propriétés physiques, la densité par exemple, varient avec l'altitude. On peut alors diviser le système en couches horizontales très minces dont chacune peut être considérée comme homogène et assimilée à une phase. Une phase peut comporter plusieurs *constituants* (mélange de gaz, solutions liquides et solides).

Soit un système ne comportant qu'une seule phase homogène (gazeuse, liquide ou cristalline). Posons qu'aucune réaction chimique ne peut s'y produire et qu'il n'y a aucun champ de forces extérieures. Appliquons à ce système les conditions d'équilibre afin de déterminer les conditions d'un état d'équilibre stable. En qualité de paramètre extérieur, choisissons la pression, fixons la température et considérons le volume massique v comme un paramètre intérieur.

Pour pouvoir établir les conditions d'équilibre, il faut d'abord trouver l'expression de l'énergie libre du système (dans le cas envisagé, la pression ayant été choisie pour paramètre extérieur, il s'agit du potentiel thermodynamique) à l'état hors d'équilibre en fonction de p, T et du paramètre intérieur v. Conformément à la méthode générale (§ 30), à l'aide des forces auxiliaires on doit faire passer le système, par une transformation isotherme quasi statique, dans l'état caractérisé par une valeur donnée du paramètre intérieur, puis supprimer instantanément les forces extérieures et déterminer le

travail produit, qui représentera la différence des énergies libres. Dans le cas considéré, en qualité de force extérieure auxiliaire en présence de laquelle le système sera en équilibre pour une valeur donnée du volume massique v, on peut choisir une pression extérieure supplémentaire de valeur convenable que l'on dénotera par $P(v)$.

Le travail que fournit le système lorsqu'on fait croître la pression dans des conditions isothermes et quasi statiques, depuis la valeur initiale choisie jusqu'à la valeur $P(v)$, est dû non seulement à la variation de l'énergie libre de notre phase, mais aussi à la variation de l'énergie potentielle de la charge utilisée pour produire la pression nécessaire. Par suite, ce travail est égal à la différence des valeurs du potentiel thermodynamique $F + pV$ à l'état initial et à l'état final. En notant $f(v, T)$ l'énergie libre massique (dans le sens restreint du terme) de notre phase et m sa masse, on peut représenter ce travail par l'expression

$$m\{f(v, T) + P(v)v - f_0 - P_0v_0\}, \tag{3.31}$$

où $\Phi_0 = m(f_0 + P_0v_0)$ est le potentiel thermodynamique de l'état initial. Le travail produit par le système lors de la suppression instantanée de la charge supplémentaire (on entend par suppression instantanée une suppression assez rapide pour que le volume du système n'ait pas le temps de varier) est égal à

$$m(P(v) - p)v. \tag{3.32}$$

En soustrayant l'expression (3.32) de (3.31) on trouve la différence des énergies libres (des potentiels thermodynamiques) d'un état d'équilibre initial arbitraire Φ_0 et d'un état hors d'équilibre (p, T, v). En dénotant par $\Phi(p, T, v)$ le potentiel thermodynamique, il vient

$$\Phi(p, T, v) = m[f(v, T) + pv]. \tag{3.33}$$

On peut exprimer la masse m de substance en moles ou en grammes; $f(T, v)$ est l'énergie libre massique, de sorte que $F = fm$; le volume de la phase est $V = mv$. On sait qu'à l'état d'équilibre correspond un minimum du potentiel thermodynamique si on fait varier uniquement les paramètres intérieurs (dans notre cas v), p et T restant constants. Afin que $\Phi = m\varphi$ (où $\varphi = \varphi(p, T, v) = f(v, T) + pv$ est le potentiel thermodynamique massique) soit minimal, il faut tout d'abord que $(\partial\varphi/\partial v)_{p,T}$ soit égal à zéro, i.e.

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)_{p,T} = \frac{\partial f}{\partial v} + p = 0. \tag{3.34}$$

On en déduit une relation déjà connue

$$p = -\partial f/\partial v,$$

qui définit l'équation d'état. L'annulation de la dérivée première $\partial\varphi/\partial v$ ne suffit pas à définir un minimum. Il faut étudier le signe de la dérivée seconde. Si elle est positive, on aura le minimum de φ et l'équilibre sera stable. La dérivée seconde est égale à

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2}\right)_{p,\,T}=\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}=-\frac{\partial p}{\partial v}, \tag{3.35}$$

et si

$$\frac{\partial p}{\partial v}<0, \tag{3.36}$$

i.e. si la pression diminue à mesure que le volume augmente, l'état d'équilibre sera stable.

Lorsque $\partial p/\partial v > 0$, φ présente un maximum et l'équilibre sera instable. Les états de ce type ne peuvent pas exister en tant qu'états d'équilibre.

Le cas où $\partial p/\partial v = 0$ nécessite une étude spéciale.

§ 36. Les transformations de phase

On appelle *transformations de phase* tout passage d'une substance d'un état à un autre : de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état gazeux, d'une variété cristalline à une autre ; on doit envisager aussi des transformations telles que le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique ou le passage de certains métaux à l'état supraconducteur. La mise en œuvre de la thermodynamique permet d'établir une classification des transitions de phase, ainsi que plusieurs relations générales correspondantes.

Examinons l'équilibre d'un système comportant deux phases pouvant se transformer l'une dans l'autre. L'état du système est déterminé par la pression p et la température T, ainsi que par trois paramètres intérieurs indépendants : les volumes massiques v_1 et v_2 de la première et de la seconde phase, et par la masse m_1 de la première phase (la masse de la seconde phase $m_2 = m - m_1$, où m est la masse totale donnée des deux phases).

Démontrons d'abord que les conditions d'équilibre sont précisément l'*égalité des pressions* p_1 et p_2 dans les deux phases en contact mutuel (cette condition est nécessaire pour que l'équilibre mécanique du système soit assuré ; on se rapportera au § 42 au sujet des limites de validité de cette condition) :

$$p_1 = p_2 = p, \tag{3.37}$$

et, deuxièmement, l'*égalité des potentiels thermodynamiques massiques* φ_1 et φ_2 des deux phases :

$$\varphi_1(p,\ T) = \varphi_2(p,\ T). \tag{3.38}$$

Pour établir ces conditions d'équilibre, on peut utiliser la condition du minimum du potentiel thermodynamique de notre système biphasé. On peut écrire ce potentiel thermodynamique Φ $(p, T; v_1, v_2, m_1)$ en se fondant sur des considérations en tout point analogues à celles qui ont été invoquées au paragraphe précédent pour trouver Φ d'un système monophasé.

A l'état d'équilibre, la pression dans la première phase est la pression d'équilibre correspondant au volume massique v_1 (on la notera $P_1(v_1)$) et dans la seconde phase, la pression d'équilibre $P_2(v_2)$ correspondant au volume massique v_2. Le potentiel thermodynamique du système biphasé est alors égal à la somme des potentiels thermodynamiques de ses phases:

$$m_1 [f_1(v_1, T) + P_1(v_1) v_1] + m_2 [f_2(v_2, T) + P_2(v_2) v_2]. \quad (3.39)$$

Si on fait varier « instantanément » la pression de $P_1(v_1)$ à p, la première phase fournit un travail égal à

$$m_1 v_1 [P_1(v_1) - p], \quad (3.40)$$

tandis que le travail fourni par la deuxième phase lorsque la pression varie de $P_2(v_2)$ à p est égal à

$$m_2 v_2 [P_2(v_2) - p]. \quad (3.41)$$

En soustrayant de (3.39) les expressions du travail (3.40) et (3.41), on obtient la valeur du potentiel thermodynamique à l'état considéré:

$$\Phi(p, T; v_1, v_2, m_1) = m_1(f_1 + pv_1) + m_2(f_2 + pv_2). \quad (3.42)$$

Pour trouver les conditions d'équilibre, on doit trouver le minimum de Φ à p et T constants. Il suffit pour cela de poser égale à zéro la première différentielle de Φ:

$$d\Phi = 0. \quad (3.43)$$

En différentiant on obtient

$$d\Phi = m_1\left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p\right) dv_1 + m_2\left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + p\right) dv_2 + \\ + (f_1 + pv_1)\, dm_1 + (f_2 + pv_2)\, dm_2 = 0.$$

En remarquant que $dm_2 = -dm_1$ et que v_1, v_2, m_1 sont des variables indépendantes, on a

$$\frac{\partial f_1}{\partial v_1} = -p, \qquad \frac{\partial f_2}{\partial v_2} = -p \quad (3.44)$$

et

$$f_1 + pv_1 = f_2 + pv_2. \quad (3.45)$$

Puisque $\partial f_1/\partial v_1 = p_1$ et $\partial f_2/\partial v_2 = p_2$ les équations (3.44) sont l'expression de l'égalité des pressions dans les deux phases: $p_1 = p_2 = p$.

L'équation (3.45) exprime l'égalité des potentiels thermodynamiques massiques $\varphi_1 = f_1 + pv_1$ et $\varphi_2 = f_2 + pv_2$. Les masses des phases ne figurent pas dans les conditions d'équilibre puisqu'une variation de ces masses n'affecte pas l'équilibre si leurs densités restent constantes.

Les relations (3.44) et (3.45) fournissent trois équations reliant entre elles les quatre grandeurs v_1, v_2, p, T. On peut éliminer entre elles v_1 et v_2 et écrire (3.45) sous la forme

$$\varphi_1 (p, T) = \varphi_2 (p, T). \tag{3.46}$$

Cette condition établit une relation entre la température et la pression caractérisant l'équilibre. En résolvant (3.46) par rapport à p on obtient l'équation

$$p = p_s (T), \tag{3.47}$$

qui est représentée dans le plan T, p par la *courbe d'équilibre entre les deux phases*. Dans le cas de la vaporisation, cette courbe est appelée courbe de vapeur saturante, et dans le cas de la fusion, cette courbe représente la dépendance de la température de fusion avec la pression. [L'indice s sert à indiquer qu'il s'agit de la valeur d'équilibre de la pression.]

Les transformations de phase que l'on rencontre dans la Nature peuvent être divisées en deux classes: les transformations de phase du premier et du second ordre.

Les transitions de phase du *premier ordre* sont caractérisées par une variation par saut de l'énergie et du volume massique. C'est pour cela que ces transformations sont accompagnées d'une absorption (ou d'un dégagement) de chaleur (*chaleur de transition*). C'est le cas de la fusion, de la vaporisation, de la sublimation et de nombreuses transformations des formes cristallines, par exemple la transformation du soufre orthorhombique en soufre monoclinique.

On appelle transitions de phase du *second ordre* les transitions dans lesquelles ni l'énergie ni le volume massique ne varient par saut et qui ne s'accompagnent ni d'une absorption ni d'un dégagement de chaleur: au point de transition, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique et la compressibilité changent par saut. On peut citer comme exemples de transitions du second ordre: le passage du fer, au point de Curie, à l'état paramagnétique, le passage des métaux à basse température à l'état supraconducteur, le passage de l'hélium I en hélium II liquide et les différentes transformations dans les cristaux.

Pour les transitions du *premier ordre*, conformément à la condition (3.38), au point de transition, le potentiel thermodynamique massique φ est continu, mais ses dérivées premières $\partial\varphi/\partial p = v$ et $\partial\varphi/\partial T = -s$ (s — entropie massique) varient par saut. Le saut d'entropie est égal au quotient de la chaleur de transition par la

température absolue. En effet, lors du passage d'une masse dm_2 de la première dans la seconde phase, une quantité de chaleur absorbée est $dQ = q_{12}\, dm_2$, où q_{12} est la chaleur de transition de l'unité de masse. Or, pour toute transformation réversible (la transformation envisagée s'effectue sans rupture de l'équilibre, donc de façon quasi statique, réversible), on a $dQ = T\, dS$ et $dS = (s_2 - s_1)\, dm_2$, de sorte que

$$q_{12} = T\,(s_2 - s_1). \tag{3.48}$$

D'autre part, la chaleur est égale au saut de l'enthalpie massique h. En effet, la transition s'effectuant à pression constante, $dQ = dH$, d'où

$$q_{12} = h_2 - h_1 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + p\,(v_2 - v_1), \tag{3.49}$$

où h_1 et h_2 sont les enthalpies massiques de la première et de la seconde phase.

Pour les transitions du *second ordre* au point de transition (point situé sur la courbe d'équilibre), φ et ses dérivées premières $\partial\varphi/\partial p = v$ et $\partial\varphi/\partial T = -s$ sont continus, mais les dérivées secondes

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p}, \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial p\,\partial T} = \frac{\partial v}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2} = -\frac{c_p}{T}$$

varient par saut.

Problèmes

1. Etablir les conditions d'équilibre de deux phases en se fondant sur la condition du maximum d'entropie.
2. Etablir les conditions d'équilibre de deux phases en se fondant sur la condition du minimum d'énergie libre.

§ 37. Transformations de phase du premier ordre. Equation de Clapeyron-Clausius

Pour les transitions de phase du premier ordre, il existe un lien entre la chaleur de transition, le saut du volume massique et la pente de la courbe de transition. L'équation qui exprime cette relation est appelée *équation de Clapeyron-Clausius.*

La condition (3.38) est vérifiée pour tous les points de la courbe de transition:

$$\varphi_1\,(p,\ T) - \varphi_2\,(p,\ T) = 0.$$

En différentiant on obtient

$$\frac{\partial\,(\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial T}\, dT + \frac{\partial\,(\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial p}\, dp = 0. \tag{3.50}$$

Ici dT et dp correspondent à des déplacements le long de la courbe d'équilibre, de sorte que $dp = (dp_s/dT)\, dT$. En remarquant que $\partial\varphi_1/\partial T = -s_1$, $\partial\varphi_2/\partial T = -s_2$, $s_2 - s_1 = q_{12}/T$ et que $\partial\varphi_1/\partial p = v_1$,

$\partial\varphi_2/\partial p = v_2$, on obtient

$$\frac{q_{12}}{v_2 - v_1} = T\frac{dp_s}{dT}. \tag{3.51}$$

C'est l'équation de Clapeyron-Clausius. On vient de dire que dp_s/dT est la dérivée prise le long de la courbe d'équilibre. Dans le cas de la transformation d'un liquide en vapeur, c'est la dérivée prise le long de la courbe traduisant la variation de la pression de la vapeur saturante en fonction de la température.

L'équation (3.51) permet de tirer la conclusion suivante: lors de la transition de l'état liquide à l'état de vapeur, lorsque le volume augmente ($v_2 > v_1$) on assiste à une absorption de chaleur, i.e. $q_{12} > 0$; il s'ensuit que $dp_s/dT > 0$. Une situation analogue se retrouve dans le cas de la fusion, à quelques exceptions près. Dans le cas de la fusion de l'eau $v_2 < v_1$, de sorte que $q_{12} > 0$; dans ce cas $dp_s/dT < 0$ et la courbe présente une pente inverse. Cela signifie que lors de la fusion de la glace, à mesure que la pression augmente, la température de fusion s'abaisse.

Problème

Etablir une formule approchée de la variation de la pression de la vapeur saturante en fonction de la température en adoptant les simplifications suivantes: a) la température n'est pas très proche de la valeur critique, i.e. la pression de la vapeur est assez petite; b) la chaleur de vaporisation q est constante dans l'intervalle de température considéré.

Solution. Dans l'équation de Clapeyron-Clausius $dp/dT = q/T(v_2 - v_1)$ (v_2 — volume massique de la vapeur, v_1 celui du liquide), on peut en vertu de la condition a) négliger v_1 devant v_2 et assimiler la vapeur à un gaz parfait, i.e. poser $v_2 = RT/Mp$, où M est la masse molaire et R la constante molaire des gaz. En vertu de la condition b) on peut intégrer directement l'équation de Clapeyron-Clausius, ce qui donne

$$p \approx \text{const} \exp\{-qM/RT\}.$$

(Cette formule approchée donne des résultats satisfaisants pour l'eau à proximité de son point d'ébullition.)

§ 38. Trois phases en équilibre

Pour que trois phases soient en équilibre, il faut qu'elles soient en équilibre deux par deux. Cela impose aussitôt les conditions suivantes:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p, \tag{3.52}$$

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T). \tag{3.53}$$

On obtient ainsi deux équations

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T), \tag{3.54}$$

$$\varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T) \tag{3.55}$$

pour les variables p et T. Il s'ensuit que trois phases ne peuvent se trouver en équilibre que pour des valeurs bien déterminées de la pression et de la température, qui définissent le *point triple* (fig. 8).

Pour l'eau le point triple a pour coordonnées:

$$t = 0{,}0078\ °\mathrm{C}, \quad p = 0{,}006\ \mathrm{atm}.$$

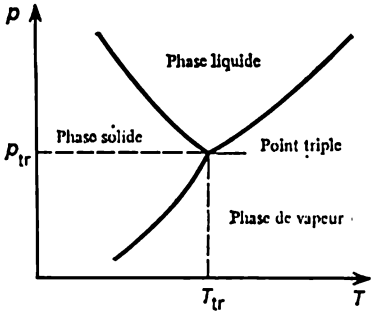


Fig. 8

Problème

Expliquer pourquoi, à proximité du point triple dans le plan p, T, la courbe d'équilibre solide-vapeur a une pente plus forte par rapport à l'axe des températures que celle de la courbe d'équilibre liquide-vapeur.

Solution. Cette allure des courbes d'équilibre à proximité du point triple découle directement de l'équation de Clapeyron-Clausius et du premier principe de la thermodynamique

$$q_{\text{sublimation}} = q_{\text{fusion}} + q_{\text{vaporisation}},$$

où q désigne les chaleurs de transition correspondantes, en remarquant que le volume massique de la vapeur est beaucoup plus grand que les volumes massiques du solide et du liquide.

§ 39. Surface du potentiel thermodynamique

Reprenons l'étude de l'équilibre de deux phases: de la phase liquide et de la phase de vapeur. Le passage de l'état liquide à l'état de vapeur, ainsi que les autres transformations de phase du premier ordre se caractérise par l'éventualité d'apparition de phases sous-refroidies et *surchauffées* (vapeur sursaturée et liquide surchauffé). Dans certaines conditions (qui seront précisées au § 41) un corps peut se trouver à l'état de vapeur sous une pression plus grande que la pression de saturation à la température considérée, i.e. pour les points se trouvant au-dessus de la courbe $p = p_s(T)$; un corps peut également se trouver à l'état liquide pour des valeurs de p et T dont les points figuratifs se trouvent au-dessous de cette courbe. Ces faits montrent que la transition de phase se produit alors non pas parce qu'au-dessous de la courbe de transition l'état liquide (ou bien, au-dessus de cette courbe, l'état de vapeur) devient de par sa nature instable, mais bien parce qu'au-dessous de cette courbe c'est l'état de vapeur qui y est relativement plus stable. Le potentiel thermodynamique d'une masse donnée de substance à l'état liquide se trouvant dans la gamme des valeurs de p et T situées au-dessous de la courbe de transition est plus grand que pour l'état de vapeur et il est plus petit que celui de la vapeur au-dessus de cette courbe.

On peut donc représenter sur une figure l'allure de variation du potentiel thermodynamique massique $\varphi = \varphi(p, T)$ en fonction de la pression p (à température constante). Les courbes $\varphi = \varphi_1(p)$ pour le liquide et $\varphi = \varphi_2(p)$ pour la vapeur montent à mesure que p augmente, car $\partial\varphi/\partial p = v > 0$, et seront convexes vers le haut puisque pour les deux courbes, d'après ce qui précède, la condition de stabilité de l'état $\partial p/\partial v < 0$ est vérifiée dans un certain intervalle de valeurs de part et d'autre du point de transition $p = p_s$. On a donc

$$\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial p^2} = \frac{\partial v_1}{\partial p} < 0, \quad \frac{\partial^2\varphi_2}{\partial p} = \frac{\partial v_2}{\partial p} < 0.$$

Ainsi, les courbes $\varphi = \varphi_1(p)$ et $\varphi = \varphi_2(p)$ présentent l'allure de la figure 9.

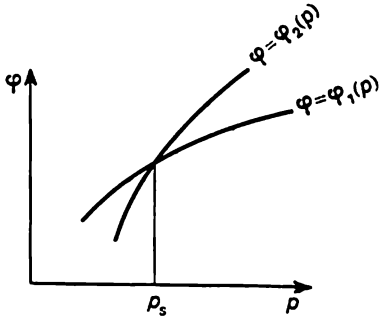


Fig. 9

Lorsque $p > p_s$ on a $\varphi_1 < \varphi_2$, de sorte qu'au minimum du potentiel thermodynamique $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$ correspond l'état de vapeur de toute la masse; pour $p < p_s$ l'état liquide.

Si on tient également compte de la variation de température, on obtient la « surface du potentiel thermodynamique » $\varphi = \varphi(p, T)$ dans un espace à trois dimensions.

§ 40. Point critique

L'expérience montre que la courbe de transition (dans le plan p, T) de l'état liquide à l'état de vapeur est limitée par un certain point appelé *point critique* auquel correspondent des valeurs déterminées de la température T_c, de la pression p_c et du volume massique v_c correspondant à T_c et p_c d'après l'équation d'état. Dans le plan v, p le point critique est dénoté par la lettre k. Les isothermes passant au-dessus de ce point ont une allure monotone et ne comportent pas de palier correspondant à la condensation. Aux températures supérieures à la température critique T_c, toute différence entre le liquide et le gaz (la vapeur) s'estompe. Aux températures inférieures à T_c, la transition de phase de l'état liquide à l'état gazeux et vice versa peut avoir lieu.

Cherchons à préciser les propriétés de la substance au point critique et au voisinage de ce point. Il faut trouver pour cela la forme du potentiel thermodynamique massique $\varphi(p, T, v) = f(v, T) + pv$ en fonction de p, T et v (v est le paramètre intérieur, § 35) à proximité du point critique. On supposera qu'à proximité du point critique la fonction $\varphi(p, T, v)$ se laisse développer en une série de puissances

de $p - p_c$, $T - T_c$, $v - v_c$. On notera qu'au point de vue physique l'état critique est un état particulier et par suite cette supposition ne peut être justifiée que par un accord des conclusions qu'on en tire avec les faits expérimentaux.

Il a été établi au § 35 que pour les valeurs de p, T et de v, que l'on détermine à partir de la condition $\partial\varphi/\partial v = 0$ (donc à partir de l'équation d'état $p = -\partial f/\partial v$), pour lesquelles la dérivée seconde $\partial^2\varphi/\partial v^2$ est positive ($\partial^2\varphi/\partial v^2 > 0$) le système monophasé possède un état stable correspondant à ces valeurs de p, T et v. La fonction $\varphi(p, T, v)$ étant continue, l'état du système monophasé sera également stable pour des valeurs de p, T et v proches des valeurs ci-dessus, puisque dans un voisinage assez petit du point (p, T), la quantité $\partial^2\varphi/\partial v^2$ sera encore positive (avec $\partial\varphi/\partial v = 0$). Il y aura donc au voisinage du point critique un seul état stable dont le volume massique v varie de façon continue en fonction de p et T.

Il s'ensuit que la condition $\partial^2\varphi/\partial v^2 > 0$ ne peut être satisfaite au point critique, puisque pour des valeurs déterminées de p et T infiniment proches de p_c et T_c il existe deux états stables distincts — l'état liquide et l'état gazeux ayant des valeurs différentes du volume massique v. L'éventualité d'une valeur négative de $\partial^2\varphi/\partial v^2$ est à exclure au point critique puisque dans ce cas l'état critique serait instable.

On en arrive à conclure qu'au point critique la dérivée seconde $d^2\varphi/\partial v^2$ doit être nulle. Ainsi, pour $p = p_c$, $T = T_c$ et $v = v_c$, on a

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2}\right)_c = 0, \tag{3.56}$$

et bien évidemment

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)_c = 0 \tag{3.57}$$

Puisqu'au point critique la dérivée seconde $(\partial^2\varphi/\partial v^2)_c$ s'annule, pour que l'état critique soit stable il faut que la dérivée troisième $(\partial^3\varphi/\partial v^3)_c$ soit également nulle (cette condition nécessaire du minimum de φ lorsque $\partial\varphi/\partial v = 0$ et $\partial^2\varphi/\partial v^2 = 0$ est justement le cas particulier mentionné à la fin du § 35) et que $(\partial^4\varphi/\partial v^4)_c$ soit positif. On a donc

$$\left(\frac{\partial^3\varphi}{\partial v^3}\right)_c = 0, \left(\frac{\partial^4\varphi}{\partial v^4}\right)_c > 0. \tag{3.58}$$

[Puisque pour calculer la dérivée partielle $\partial\varphi/\partial v$ de la fonction $\varphi(p, T, v) = f(v, T) + pv$ il faut que les grandeurs p et T restent constantes, en tout point on doit avoir la relation

$$\frac{\partial\varphi}{\partial v} = \frac{\partial f}{\partial v} + p.$$

De même

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2}=\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}$$

et d'une facon générale

$$\frac{\partial^n\varphi}{\partial v^n}=\frac{\partial^n f}{\partial v^n}, \quad \text{avec } n \geqslant 2.]$$

Or il résulte de la définition de l'énergie libre qu'en tout point

$$p=-\frac{\partial f}{\partial v} \quad \text{(équation d'état).}$$

De plus, les relations suivantes doivent être partout vérifiées :

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2}=\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}=-\frac{\partial p}{\partial v}, \quad \frac{\partial^3\varphi}{\partial v^3}=\frac{\partial^3 f}{\partial v^3}=-\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial^4\varphi}{\partial v^4}=\frac{\partial^4 f}{\partial v^4}=-\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}. \tag{3.59}$$

Par conséquent, au point critique doivent être vérifiées l'équation d'état

$$p=-\frac{\partial f(v, T)}{\partial v} \tag{3.60}$$

(l'équation d'état doit être apte à décrire le comportement du corps à proximité du point critique ; cela implique que l'équation d'état du gaz parfait ne peut convenir), ainsi que deux autres équations que l'on obtient en égalant à zéro les dérivées première et seconde de l'expression (3.60) :

$$\frac{\partial p}{\partial v}=0, \tag{3.61}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}=0 \tag{3.62}$$

(on doit encore avoir $\partial^3 p/\partial v^3 < 0$).

La résolution des trois équations (3.60), (3.61) et (3.62) fournit les valeurs des trois grandeurs p_c, T_c et v_c qui définissent l'état critique.

Puisqu'on a admis par hypothèse que φ pouvait être développé en une série de Taylor, à proximité du point critique, φ peut être mis sous la forme

$$\begin{aligned}\varphi(p, T, v)=f(v, T)+pv=pv+f(v_c, T)+(v-v_c)f_v(v_c, T)+\\ +\frac{1}{2}(v-v_c)^2 f_{vv}(v_c, T)+\frac{1}{3!}(v-v_c)^3 f_{vvv}(v_c, T)+\\ +\frac{1}{4!}(v-v_c)^4 f_{vvvv}(v_c, T)+\ldots,\end{aligned} \tag{3.63}$$

où on a introduit les notations : $f_v(v, T)=\partial f/\partial v$, $f_{vv}=\partial^2 f/\partial v^2$, etc. Compte tenu des équations (3.59) à (3.62) et en notant $\tau=$

$= T - T_c$, on peut écrire

$$\begin{aligned} f(v_c, T) &= f(v_c, T_c) + \tau s_c, \\ f_v(v_c, T) &= f_v(v_c, T_c) + \tau f_{vT}(v_c, T_c) = -p_c - \tau p_T, \\ f_{vv}(v_c, T) &= f_{vv}(v_c, T_c) + \tau f_{vvT}(v_c, T_c) = \\ &= -p_v - \tau p_{vT} = -\tau p_{vT} + \ldots, \\ f_{vvv}(v_c, T) &= -\tau p_{vvT} + \ldots, \\ f_{vvvv}(v_c, T) &= -p_{vvv}, \end{aligned} \tag{3.64}$$

où on a introduit les notations suivantes:

$$s_c = \left(\frac{\partial f(v, T)}{\partial T}\right)_{v=v_c,\, T=T_c} = s(v_c, T_c),$$

$$p_T = \left(\frac{\partial p(v, T)}{\partial T}\right)_{v=v_c,\, T=T_c} \qquad p_v = \left(\frac{\partial p(v, T)}{\partial v}\right)_{v=v_c,\, T=T_c},$$

$$p_{vT} = \left(\frac{\partial^2 p(v, T)}{\partial v\, \partial T}\right)_{v=v_c,\, T=T_c}, \quad p_{vvv} = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{v=v_c,\, T=T_c}, \quad \ldots$$

On n'a gardé que les premiers termes non évanescents du développement suivant τ. En substituant (3.64) dans (3.63) et en posant $\pi = p - p_c$, $\omega = v - v_c$, on obtient

$$\varphi(p, T, v) = \varphi(p_c, T_c, v_c) + \pi v_c - \tau s_c + (\pi - \tau p_T)\,\omega - \\ - p_{vT}\frac{\tau\omega^2}{2} - p_{vvT}\frac{\tau\omega^3}{3!} - p_{vvv}\frac{\omega^4}{4!}. \tag{3.65}$$

La condition d'équilibre est donnée par l'équation

$$\frac{\partial\varphi}{\partial v} = (\pi - \tau p_T) - p_{vT}\tau\omega - p_{vvT}\frac{\tau\omega^2}{2} - p_{vvv}\frac{\omega^3}{6} = 0. \tag{3.66}$$

La dérivée seconde caractérisant la stabilité de l'état est égale à

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2} = -p_{vT}\tau - p_{vvT}\tau\omega - p_{vvv}\frac{\omega^2}{2}. \tag{3.67}$$

Pour résoudre l'équation (3.66) définissant la condition d'équilibre, on utilisera les notations suivantes:

$$\xi = \omega + \tau\frac{p_{vvT}}{p_{vvv}}, \quad B = 6\tau\frac{p_{vT}}{p_{vvv}}, \quad A = -\frac{6(\pi - \tau p_T)}{p_{vvv}}. \tag{3.68}$$

En négligeant tous les termes en τ et π de degrés supérieurs au premier, on ramène (3.66) à la forme

$$\xi^3 + B\xi + A = 0, \tag{3.69}$$

et la dérivée seconde s'écrira sous la forme

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2} = -\frac{1}{2}\,p_{vvv}\left\{\xi^2 + \frac{1}{3}B\right\}. \tag{3.70}$$

Pour trouver les valeurs de ω correspondant à l'équilibre, il faut résoudre l'équation cubique (3.69). Le discriminant de cette équation qui caractérise les propriétés de ses racines est

$$\Delta = \frac{1}{4} A^2 + \frac{1}{27} B^3 = \frac{36}{p_{vvv}^2} \left\{ \frac{1}{4} (\pi - \tau p_T)^2 + \frac{2}{9 p_{vvv}} \tau^3 p_{vT}^3 \right\}. \quad (3.71)$$

Si $\Delta > 0$, l'équation (3.69) ne possède qu'une seule racine réelle (et deux racines complexes). C'est donc la région des valeurs de π et τ correspondant à une seule phase. Si $\Delta < 0$, l'équation (3.69) possède trois racines réelles. L'expression (3.70) montre que pour la plus

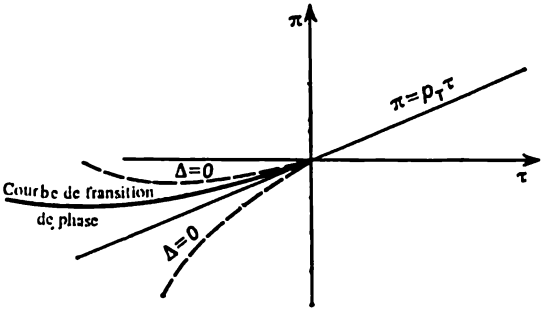


Fig. 10

grande et la plus petite racine $\partial^2\varphi/\partial v^2 > 0$, par conséquent ces racines correspondent à des états d'équilibre stable. Pour la troisième racine $\partial^2\varphi/\partial v^2 < 0$, ce qui correspond à un état instable.

Les valeurs de τ et π pour lesquelles $\Delta < 0$ caractérisent deux états stables — l'état liquide et l'état de vapeur. Dans cette région se situe la courbe de transition de phase du premier ordre liquide-vapeur (fig. 10). Cette région où se situent deux états stables (comme le montre (3.71)) est délimitée par les deux branches de la parabole semi-cubique $\Delta = 0$, ayant pour équation

$$\pi = p_T \tau \pm \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{p_{vT}^2 \tau^3}{p_{vvv}} \right)^{1/2}. \quad (3.72)$$

Au point critique $\pi = 0$, $\tau = 0$, les deux branches sont tangentes à la droite $\pi = p_T \tau$. Cette droite caractérise donc la direction d'approche de la courbe de transition de phase du point critique.

L'état de vapeur correspond à la solution de l'équation (3.69) pour laquelle $\omega = \omega_1$ (et par suite $v = v_c + \omega_1$) a la plus grande valeur ; la racine $\omega = \omega_2$, qui est plus petite, correspond à un volume massique plus petit, donc à la phase liquide.

Dans la région où peuvent coexister deux états, $\Delta = \frac{1}{4} A^2 + \frac{1}{27} B^3 < 0$ et, par conséquent, $A = \frac{2}{3\sqrt{3}} (-B)^{3/2} \Theta$, avec $|\Theta| <$

< 1. Cela permet de récrire l'équation (3.69) sous la forme

$$\left(\frac{\xi}{(-B)^{1/2}}\right)^3 - \frac{\xi}{(-B)^{1/2}} + \frac{2}{3\sqrt{3}}\Theta = 0, \tag{3.73}$$

qui montre que les racines ξ_1 et ξ_2 sont proportionnelles à $(-B)^{1/2}$ et sont comprises entre $\pm(-B)^{1/2}$. Comme B est proportionnel à τ, on peut écrire

$$\xi_1 = a_1(-\tau)^{1/2}, \quad \xi_2 = a_2(-\tau)^{1/2}, \tag{3.74}$$

où a_1 et a_2 sont des constantes. Par conséquent, en vertu de (3.68) et en ne gardant que les termes supérieurs en τ, les volumes massiques du liquide et de la vapeur sont donnés par les expressions

$$v_1 = v_c + a_1(-\tau)^{1/2}, \quad v_2 = v_c + a_2(-\tau)^{1/2}. \tag{3.75}$$

Ces résultats montrent que près du point critique les volumes massiques du liquide et de la vapeur diffèrent du volume massique critique d'une quantité proportionnelle à $|T_c - T|^{1/2}$. La différence de ces volumes massiques est donc également proportionnelle à $|T_c - T|^{1/2}$.

Déterminons la dépendance de la chaleur de transition avec $T_c - T$. La chaleur de transition est égale à (§ 37):

$$q = T(s_1 - s_2) = -T\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} - \frac{\partial\varphi_2}{\partial T}\right). \tag{3.76}$$

En différentiant (3.65) on obtient

$$\frac{\partial\varphi}{\partial T} = -s_c - p_T\omega - p_{vT}\frac{\omega^2}{2} + \cdots \tag{3.77}$$

On notera qu'il suffit de différentier cette expression seulement par rapport à τ qui y figure explicitement, puisque le terme $\frac{\partial\varphi}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial T}$, qu'il faut encore ajouter pour tenir compte de la dépendance de φ avec T au moyen de v, est égal à zéro à l'état d'équilibre ($\partial\varphi/\partial v = 0$). On tire de (3.77) la différence des dérivées à l'état liquide et à l'état de vapeur

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} - \frac{\partial\varphi_2}{\partial T} = -p_T(\omega_1 - \omega_2). \tag{3.78}$$

Comme $\omega_1 - \omega_2$ est proportionnel à $|T_c - T|^{1/2}$, on obtient de (3.78) *)

$$q = |T_c - T|^{1/2}\,\text{const}. \tag{3.79}$$

*) Une démonstration différente de cette formule est donnée dans le livre de Landau L. et Lifchitz E., *Physique statistique* (Physique théorique, t. V), Editions Mir, Moscou, 1984.

Pour illustrer la méthode de calcul des valeurs critiques à l'aide de l'équation d'état, considérons le cas où le corps étudié satisfait à l'équation d'état de Van der Waals

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}.$$

A l'aide de (3.61) et (3.62) on obtient les équations

$$\frac{\partial p}{\partial v}=-\frac{RT}{(v-b)^2}+\frac{2a}{v^3}=0,\quad \frac{\partial^2 p}{v^2}=\frac{2RT}{(v-b)^3}-\frac{6a}{v^4}=0.$$

En résolvant ces trois équations à trois inconnues, on trouve les valeurs de v_c, T_c et p_c au point critique. En résolvant le système formé des deux dernières équations, on trouve

$$v_c=3b,\quad T_c=\frac{8}{27}\frac{a}{Rb}. \tag{3.80}$$

En substituant ces expressions dans l'équation de Van der Waals on trouve

$$p_c=\frac{a}{27b^2}. \tag{3.81}$$

Connaissant les paramètres critiques, on peut calculer a et b et vice versa.

Le fait que $\partial p/\partial v$ et $\partial^2 p/\partial v^2$ soient égaux à zéro laisse apparaître une propriété caractéristique de l'état critique, à savoir que dans cet état le travail de compression isotherme est très petit, puisqu'il est proportionnel à la quatrième puissance de la compression $(v-v_c)$ et non pas au carré de la compression dans le cas usuel. Par suite, l'homogénéité des corps se perturbe aisément au point critique et c'est ce qui explique qu'un corps se trouvant à proximité du point critique devient trouble, phénomène que l'on appelle « opalescence critique ».

Problèmes

1. Calculer, aux termes du second ordre de petitesse près, le coefficient de Joule-Thomson $(\partial T/\partial p)_H$ pour un gaz raréfié de Van der Waals; déterminer la température T_i à laquelle l'effet Joule-Thomson disparaît (c'est la température dite d'inversion) et l'exprimer en fonction de la température critique T_c.

Solution. D'après (1.84) on a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{(\partial H/\partial p)_T}{C_p}. \tag{a}$$

En utilisant l'égalité (2.113) (§ 22) on trouve

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{b}$$

Il est aisé d'exprimer la dérivée $(\partial V/\partial T)_p$ à l'aide de l'équation de Van der Waals, ce qui donne dans l'approximation imposée

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RVT}\right).$$

En substituant cette dernière expression dans (b) et (a) on trouve finalement

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right),$$

d'où en utilisant (3.80) on obtient

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_c.$$

2. Etablir l'équation d'état « réduite » du gaz de Van der Waals, i.e. l'équation d'état exprimée en termes des variables sans dimension:

$$\pi = p/p_c, \quad \varphi = V/V_c, \quad \vartheta = T/T_c,$$

où p_c, T_c et V_c sont la pression, la température et le volume critiques. Calculer la quantité RT/pV au point critique.

Réponse.

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta, \quad \frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3}.$$

Pour un gaz parfait, $RT/pV = 1$, tandis que pour les gaz réels cette quantité peut atteindre la valeur jusqu'à 3,5.)

§ 41. Energie et tension superficielles

Dans tout ce qui précède, on avait admis que l'énergie libre et l'énergie interne d'un système comportant deux ou plusieurs phases étaient égales à la somme des énergies des phases séparées que l'on admettait être homogènes et que l'énergie libre de chaque phase était proportionnelle à sa masse. Il est évident qu'en procédant ainsi on négligeait, d'une part, l'énergie d'interaction mutuelle des phases et, d'autre part, le fait qu'à proximité de la surface de la phase l'état de la substance pouvait être différent de l'état à l'intérieur de la phase.

L'influence de ces deux circonstances ira croissant à mesure qu'augmente la surface des phases. Si la substance est finement broyée et le rapport de la surface de la phase à son volume est grand, ou bien si on s'intéresse en général aux phénomènes liés aux variations de la surface des phases, on doit tenir compte de ce que l'énergie libre n'est pas une grandeur additive.

Dans le cas où les dimensions linéaires des phases ne sont pas très petites, autrement dit si elles sont beaucoup plus grandes que le rayon d'action des forces d'interaction intermoléculaires (10^{-7} cm) et notablement plus grandes que l'épaisseur de la couche superficielle d'une phase où les propriétés sont altérées (cette épaisseur dépend aussi du même rayon d'action), il est assez facile de tenir compte de

la non-additivité de l'énergie libre. Dans ce cas, les écarts de l'énergie par rapport à l'additivité seront évidemment proportionnels à l'aire de l'interphase, de sorte que l'énergie libre des deux phases sera donnée par l'expression

$$\Psi = m_1 f_1 (v_1, T) + m_2 f_2 (v_2, T) + \alpha S, \tag{3.82}$$

où S est l'aire de l'interphase et α une quantité dépendant de l'état des deux phases et de la température. Cette fonction d'état α est appelée *tension superficielle* de la surface de séparation considérée. Elle est égale à l'énergie libre (qui dépend de la surface) rapportée à l'unité de surface.

Si la surface de séparation varie de façon isotherme et réversible sans que les volumes et les masses des deux phases varient, le travail est égal à la diminution de l'énergie libre:

$$dW = -d\Psi = -\alpha\, dS. \tag{3.83}$$

C'est cette formule du travail qui sert généralement de définition de la tension superficielle (dans les exposés élémentaires on parle usuellement de l'énergie potentielle de la surface de séparation, mais il a été déjà indiqué qu'il est plus correct de parler d'*énergie libre*). On voit donc que la définition de la tension superficielle coïncide avec la définition usuelle.

Connaissant l'énergie libre, on détermine l'énergie totale à l'aide de la formule suivante:

$$E = \Psi - T\frac{\partial \Psi}{\partial T} = m_1 \varepsilon_1 (v_1, T) + m_2 \varepsilon_2 (v_2, T) + S\left(\alpha - T\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right). \tag{3.84}$$

Dans cette expression de l'énergie totale figure l'énergie superficielle $S\,(\alpha - T\,\partial\alpha/\partial T)$.

Problème

En supposant connue la dépendance de la tension superficielle α avec la température T (α ne dépend pas de l'aire F de la pellicule), calculer l'effet thermique de l'extension isotherme de la pellicule, ainsi que la variation de température accompagnant son extension adiabatique. Evaluer la valeur numérique de l'effet thermique de l'extension de la surface de 1 cm² pour l'eau.

Solution. Pour le système considéré on a évidemment

$$dQ = T\,dS = dE - \alpha\,dF, \tag{a}$$

où E et S sont l'énergie et l'entropie de la pellicule. En utilisant la condition d'existence de la différentielle totale de la fonction $\Psi = E - TS$, il vient

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T = -\frac{d\alpha}{dT},$$

d'où

$$(dQ)_T = -T\frac{d\alpha}{dT}\,dF.$$

En écrivant l'expression (a) en fonction des variables T, F et en introduisant la capacité calorifique $C_F = (dQ/dT)_F = (\partial E/\partial T)_F$ on trouve, en vertu du second principe

$$\left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)_T - \alpha = -T\frac{d\alpha}{dT}$$

et par suite

$$(dT)_{\text{adiab}} = \frac{T}{C_F}\frac{d\alpha}{dT}\,dF.$$

On notera que la quantité $d\alpha/dT$ est presque toujours négative, ce qui signifie que l'extension isotherme de la pellicule nécessite un apport de chaleur et que l'extension adiabatique donne lieu à un abaissement de température.

§ 42. Rôle que joue la tension superficielle dans la formation d'une nouvelle phase. Les germes

Aux §§ 36-40 on a étudié la question des transitions de phase sans tenir compte de l'énergie superficielle. De ce fait, les conclusions qu'on peut tirer ne concernent que le cas où l'interphase est pratiquement plane (petit rayon de courbure). Or, dans la plupart des cas, les transitions de phase évoluent de telle façon que l'une des phases se forme à l'état finement dispersé (par exemple formation du liquide à partir de la vapeur sous forme de petites gouttelettes de brouillard, formation de petits cristaux dans un bain fondu, formation de bulles lors de l'ébullition, etc.). Pour le système se trouvant à l'état finement dispersé, le rapport de la surface au volume devient très grand et de ce fait l'énergie superficielle peut y jouer et joue en réalité un rôle essentiel. Sa prise en compte explique une série de phénomènes ayant lieu, par exemple, lors de la condensation de la vapeur, de a cristallisation, etc.

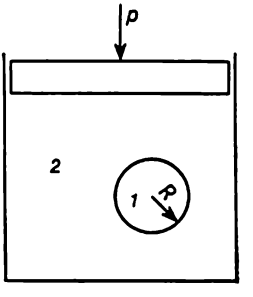


Fig. 11

Considérons la transition de l'état de vapeur à l'état liquide, la formation d'une goutte liquide au sein de la vapeur de ce même liquide.

Etablissons les conditions d'équilibre pour une goutte se trouvant au sein de la vapeur (fig. 11). On caractérise l'état du système par la pression et la température. Pour trouver les conditions d'équilibre, il faut considérer le potentiel thermodynamique $\Phi(p, T; v_1, v_2, m_1)$ (cf. § 36) et déterminer son minimum, compte tenu de l'énergie libre superficielle. Dans le cas considéré, le potentiel thermodynamique est donné par l'expression

$$\Phi = \Psi + pV = m_1(f_1 + pv_1) + m_2(f_2 + pv_2) + \alpha S. \qquad (3.85)$$

Ici m_1, $m_2 = m - m_1$ et v_1, v_2 sont respectivement les masses et les volumes massiques de la première phase (liquide) et de la seconde

phase (vapeur); comme aux §§ 35-40, on posera que la pression p est un paramètre extérieur; $f_1 = f_1(v_1, T)$ et $f_2 = f_2(v_2, T)$ sont les énergies libres massiques; S est l'aire de la surface de la goutte; α est la tension superficielle à l'interface. La tension superficielle α dépend de T et, en toute rigueur, de v_1 et v_2; on ne tiendra cependant pas compte de cette dernière dépendance.

Une goutte de liquide prendra une forme sphérique. Cela découle de la condition d'équilibre lorsqu'on impose le minimum de Φ en faisant varier la forme de la goutte en maintenant constants m_1, v_1, v_2. Dans ce cas, dans Φ ne peut varier que le terme αS et le minimum de Φ correspond à la forme sphérique pour laquelle la surface S est minimale pour un volume donné de la goutte.

On peut maintenant choisir pour paramètres intérieurs indépendants les grandeurs v_1, v_2 et m_1 que l'on devra faire varier pour trouver la condition d'équilibre; les autres grandeurs: la masse m_2 de la seconde phase, le rayon R et la surface S de la goutte sont liés aux paramètres intérieurs par les égalités: $m_2 = m - m_1$, $4\pi R^3/3 = m_1 v_1$, $S = 4\pi R^2$.

Pour trouver la condition d'équilibre, on doit calculer les dérivées de Φ par rapport à v_1, v_2 et m_1 et les égaler à zéro. En différentiant Φ par rapport à v_2, on obtient

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_2} = m_2 \left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + p \right) = 0, \tag{3.86}$$

de sorte que

$$p_2 = -\frac{\partial f_2}{\partial v_2} = p. \tag{3.87}$$

C'est un résultat trivial: la pression de la vapeur est égale à la pression exercée sur le piston. En différentiant Φ par rapport au volume massique de la goutte, il vient

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_1} = m_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p \right) + \alpha \left(\frac{\partial S}{\partial v_1} \right)_{m_1} = m_1 (-p_1 + p) + \\ + \alpha \left(\frac{\partial S}{\partial v_1} \right)_{m_1} = 0. \tag{3.88}$$

La pression p_1 à l'intérieur de la goutte n'est pas égale à p, mais a pour valeur

$$p_1 = p + \frac{\alpha}{m_1} \left(\frac{\partial S}{\partial v_1} \right)_{m_1}. \tag{3.89}$$

Evaluons le second terme. Puisque $\partial v_1/\partial R = 4\pi R^2/m_1$, on a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v_1} \right)_{m_1} = \frac{\partial S}{\partial R} \frac{1}{(\partial v_1/\partial R)_{m_1}} = \frac{\partial S}{\partial R} \frac{m_1}{4\pi R^2} = \frac{2m_1}{R}, \tag{3.90}$$

$$p_1 = p + \frac{\alpha}{4\pi R^2} \frac{\partial S}{\partial R}, \tag{3.91}$$

soit

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R}. \tag{3.92}$$

Cette dernière formule montre qu'à la surface de séparation des deux phases — la goutte et la vapeur — il existe un *saut de pression* égal à $2\alpha/R$.

Faisons varier m_1 tout en maintenant constants v_1 et v_2 ; cela correspond au passage du liquide de la goutte dans la phase de vapeur et inversement. Notons que ces processus de vaporisation et de condensation qui évoluent avec diffusion sont beaucoup plus durables que le processus d'égalisation de la pression.

En différentiant Φ par rapport à m_1, il vient

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2} = f_1 + pv_1 - f_2 - pv_2 + \alpha \left(\frac{\partial S}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2}. \tag{3.93}$$

Le calcul de $\partial S/\partial m_1$ donne :

$$\frac{\partial S}{\partial m_1} = \frac{\partial S/\partial R}{(\partial m_1/\partial R)_{v_1 v_2}} = \frac{\partial S}{\partial R}\,\frac{v_1}{4\pi R^2} = \frac{2v_1}{R}. \tag{3.94}$$

Par conséquent

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_1} = f_1 + pv_1 - f_2 - pv_2 + \frac{\alpha v_1}{4\pi R^2}\,\frac{\partial S}{\partial R} = f_1 + pv_1 - f_2 - pv_2 + \frac{2\alpha v_1}{R}. \tag{3.95}$$

Introduisons les potentiels thermodynamiques massiques du liquide et de la vapeur :

$$\varphi_1(p_1, T) = f_1(v_1, T) + p_1 v_1, \qquad \varphi_2(p_2, T) = f_2(v_2, T) + pv_2.$$

On obtient alors

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_1} = \varphi_1(p_1) - \varphi_2(p). \tag{3.96}$$

En admettant que les conditions d'équilibre $\partial\Phi/\partial v_1 = 0$ et $\partial\Phi/\partial v_2 = 0$ sont vérifiées, on a

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R}. \tag{3.97}$$

Pour abréger on écrit $\varphi_1(p_1)$ à la place de $\varphi_1(p_1, T)$.

Supposons que la vapeur soit sursaturée, de sorte que $p > p_s(T)$, la pression de la vapeur saturante p_s étant définie par la condition $\varphi_1(p_s) = \varphi_2(p_s)$, valable dans le cas de l'équilibre sur une interphase plane.

Sur une surface de séparation plane ($R = \infty$), la vapeur à la pression p doit se condenser. Voyons quel sera dans ces conditions le comportement d'une goutte de rayon R. Il suffit pour cela d'étudier le signe et la valeur de $\partial\Phi/\partial m_1$ en fonction du rayon R de la goutte.

Si la goutte est petite, $p_1 > p$, et comme $\partial\varphi/\partial p = v > 0$, on aura $\varphi_1(p_1) > \varphi_2(p)$, et par suite $\partial\Phi/\partial m_1 > 0$. Dans le cas où $R = \infty$ (surface plane), comme $p > p_s$ et l'équilibre correspond à l'état liquide, on a $\varphi_1(p_1) < \varphi_2(p)$ et $\partial\Phi/\partial m_1 < 0$. Au point où $\varphi_1(p_1) = \varphi_2(p)$, $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$ et Φ présente un maximum (fig. 12). A ce maximum correspond le rayon R_c de la goutte ; ce *rayon critique* R_c (R_k sur la fig. 12) se déduit de l'équation

$$\varphi_1\left(p+\frac{2\alpha}{R_c}\right)=\varphi_2(p). \tag{3.98}$$

En se fondant sur la relation graphique entre $\partial\Phi/\partial m_1$ et R, on peut construire le diagramme de variation du potentiel thermodynamique

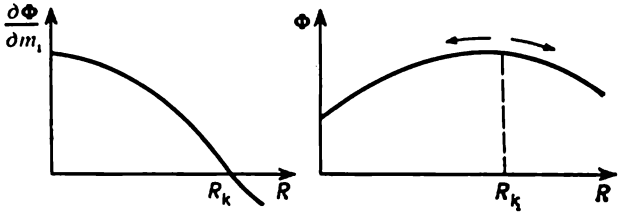


Fig. 12

Φ en fonction du rayon R de la goutte, représenté sur la figure 12. L'examen de ce diagramme permet de tirer les conclusions suivantes.

Si on introduit dans une vapeur sursaturée une goutte de rayon supérieur au rayon critique, sa croissance déterminera une diminution du potentiel thermodynamique, ce qui implique une condensation de la vapeur. Si le rayon de la goutte est plus petit que le rayon critique, la goutte se vaporisera et disparaîtra, puisque le potentiel thermodynamique croît dans ce cas avec la croissance de la goutte.

D'une façon générale, on peut dire que lorsque les gouttes sont petites, l'énergie libre superficielle αS étant proportionnelle à R^2, croît plus vite que ne diminue le terme volumique, proportionnel à R^3, figurant dans l'expression du potentiel thermodynamique. C'est pour cela que la croissance des petites gouttes est « thermodynamiquement défavorisée » et comme cela conduirait à la croissance du potentiel thermodynamique, la condensation de la vapeur sur ces gouttes est impossible. Lorsque le rayon des gouttes est supérieur à $R = R_c$, la diminution du terme volumique étant plus importante que la croissance du terme superficiel, la condensation de la vapeur se produira.

Ces considérations montrent que la condensation de la vapeur sursaturée n'est possible que s'il existe des *germes de condensation*, i.e. des gouttes dont le rayon est supérieur au rayon critique. En l'absence de germes, une vapeur sursaturée peut subsister, sans se condenser, pendant très longtemps, ce qui constitue un exemple

d'état métastable. Calculons le rayon critique de la goutte. Pour $p_1 - p$ petits, on a

$$\varphi_1(p_1) = \varphi_1(p) + \frac{\partial \varphi_1}{\partial p}(p_1 - p), \tag{3.99}$$

et comme $\partial\varphi_1/\partial p = v_1$, $p_1 - p = 2\alpha/R$, alors

$$\varphi_1(p_1) = \varphi_1(p) + \frac{2\alpha v_1}{R}, \tag{3.100}$$

de sorte que l'équation du rayon critique R_c peut s'écrire comme suit :

$$\varphi_1(p) - \varphi_2(p) = -\frac{2\alpha v_1}{R_c}. \tag{3.101}$$

D'autre part,

$$\varphi_1(p) - \varphi_2(p) = \varphi_1(p_s) + \frac{\partial \varphi_1}{\partial p}(p - p_s) - \varphi_2(p_s) - \\ - \frac{\partial \varphi_2}{\partial p}(p - p_s). \tag{3.102}$$

En supposant que le degré de sursaturation est petit et en remarquant que $\varphi_1(p_s) = \varphi_2(p_s)$, on a

$$\varphi_1(p) - \varphi_2(p) = (v_2 - v_1)(p_s - p). \tag{3.103}$$

L'équation donnant R_c devient

$$(v_2 - v_1)(p - p_s) = \frac{2\alpha v_1}{R_c}, \tag{3.104}$$

d'où

$$R_c = \frac{2\alpha v_1}{(v_2 - v_1)(p - p_s)}. \tag{3.105}$$

Cette formule montre que le rayon critique est proportionnel à la tension superficielle. La présence du terme $p - p_s$ dans le dénominateur indique que plus le degré de sursaturation de la vapeur est grand, plus petit sera R_c et la condensation commencera plus tôt.

On retrouve des conditions analogues pour toutes les transitions de phase du premier ordre.

L'une des phases peut se trouver dans un état métastable et l'apparition de l'autre phase dépend de la présence de germes de rayon supérieur au rayon critique.

Dans le cas de la vaporisation d'une masse liquide, le rôle des germes est assumé par les bulles de vapeur, et dans le cas de la cristallisation, par les petits cristallites. Dans ce dernier cas, la situation est qualitativement la même que dans le cas de la condensation de la vapeur, mais pour obtenir une solution plus rigoureuse, on doit tenir compte de ce que la tension superficielle n'est pas la même en général pour les différentes faces d'un cristal, de sorte que l'énergie

libre superficielle sera égale à $\sum \alpha_i S_i$, où la sommation est étendue à toutes les faces du cristal (S_i est l'aire de la i-ième face, α_i la tension superficielle de la i-ième face).

On notera que dans les processus de condensation et de cristallisation, le rôle de germes peut être assumé non seulement par les gouttes ou les petits cristaux de la substance considérée, mais aussi par des particules d'une substance étrangère (les poussières par exemple). Ces particules étrangères ne pourront assumer le rôle de germes de condensation que si la tension superficielle à l'interface d'une substance étrangère avec le liquide considéré est notablement plus petite dans le cas de la condensation qu'à l'interface liquide-vapeur. Dans ce cas, une particule recouverte d'une pellicule liquide se comportera comme une goutte de même dimension et déterminera la condensation de la vapeur.

Ainsi, pour obtenir une vapeur sursaturée ou un liquide surfondu, on doit débarrasser la substance de toute trace de poussière et veiller à ce que la poussière ne puisse pénétrer dans le récipient (on utilise des récipients soudés). Grâce à ces précautions, on arrive, par exemple, à maintenir l'eau et différents autres liquides à l'état sous-refroidi des dizaines de degrés et à les faire passer à un état vitreux qui, étant très visqueux, devient pratiquement stable et ne cristallise plus.

§ 43. Condensation des gouttes portant une charge électrique

Si une goutte se trouvant au sein de la vapeur acquiert une charge électrique, celle-ci exerce une grande influence sur la condensation de la vapeur et détermine la croissance des gouttes de très petites dimensions. Les charges électriques exercent une grande influence sur la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique lors de la formation des nuages, du brouillard et de la pluie par temps orageux. La condensation de la vapeur d'eau qui se manifeste en présence d'ions est mise à profit dans un important instrument scientifique — la *chambre de Wilson*.

L'influence qu'exercent les charges électriques sur la condensation tient à ce que dans l'expression de l'énergie libre figure, outre les termes volumique et superficiel, un terme représentant l'*énergie du champ électrique* qui est fonction des dimensions de la goutte. L'existence d'une charge et de l'énergie de son champ facilite la condensation, à l'opposé de la tension superficielle.

Le potentiel thermodynamique d'un système composé de la vapeur et d'une goutte peut être exprimé par

$$\Phi = m_1 (f_1 + pv_1) + m_2 (f_2 + pv_2) + \alpha S + \Psi_e, \qquad (3.106)$$

où Ψ_e est l'énergie libre du champ électrique. En notant ε la permittivité diélectrique du liquide et en posant que la permittivité de la

vapeur est égale à l'unité, on a (§ 14)

$$\Psi_e = \int\limits_{V_1} \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} dV + \int\limits_{V_2} \frac{E^2}{8\pi} dV, \tag{3.107}$$

où E est l'intensité du champ électrique et V_1 et V_2 sont les volumes de la goutte et de la vapeur. La goutte est sphérique et on admet qu'elle porte une *seule charge concentrée e* (un ion). On démontre que Ψ_e est minimal si la charge est concentrée au centre de la goutte [10], ce qui implique que cette position correspond à l'équilibre. Dans ce cas, le champ électrique E est radial et vaut

$$E = \frac{e}{\varepsilon r^2} \text{ pour } r < R, \quad E = \frac{e}{r^2} \text{ pour } r > R.$$

L'énergie libre du champ électrique est égale à

$$\Psi_e = \frac{e^2}{2} \left\{ \int\limits_a^R \frac{dr}{\varepsilon r^2} + \int\limits_R^\infty \frac{dr}{r^2} \right\} = \frac{e^2 (1 - 1/\varepsilon)}{2R} + \frac{e^2}{2a\varepsilon},$$

où a est le rayon de l'ion.

L'énergie libre du champ électrique est donc égale à

$$\Psi_e = \frac{e^2 (1 - 1/\varepsilon)}{2R} + \text{const}.$$

On constate que dans ce cas Φ se distingue de son expression pour une goutte non chargée par ce que le terme αS, ne dépendant que de R, est remplacé par l'expression $\alpha S + \Psi_e$ qui ne dépend lui aussi que de R. On peut donc utiliser les formules (3.85), (3.91) et (3.93) du paragraphe précédent en y remplaçant αS par $\alpha S + \Psi_e$. La condition $\partial\Phi/\partial v_2 = 0$ conduit comme précédemment à $p_2 = p$. De la condition $\partial\Phi/\partial v_1 = 0$ on déduit, en remplaçant dans (3.91) $\alpha\, \partial S/\partial R$ par

$$\frac{\partial}{\partial R} (\alpha S + \Psi_e) = 8\pi R\alpha - \frac{e^2 (1 - 1/\varepsilon)}{2R^2},$$

le résultat suivant:

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2 (1 - 1/\varepsilon)}{8\pi R^4}. \tag{3.108}$$

C'est la *formule de J. J. Thomson*, à cette différence près que dans sa formule on trouve 1 à la place de $1 - 1/\varepsilon$, car il avait supposé que la charge était répartie sur la surface de la goutte; pour les liquides pour lesquels ε est égal à quelques unités, la différence entre les deux formules est petite.

En remplaçant αS par $\alpha S + \Psi_e$, on trouve pour $\partial\Phi/\partial m_1$ l'expression suivante:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial m_1} = \Psi_1 + pv_1 - \Psi_2 - pv_2 + v_1 \left\{ \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2 (1 - 1/\varepsilon)}{8\pi R^4} \right\}. \tag{3.109}$$

En introduisant les potentiels thermodynamiques massiques, on trouve comme auparavant

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_1} = \varphi_1(p_1) - \varphi_2(p). \tag{3.110}$$

D'après la formule (3.108), on a toujours $p_1 < p$ pour les petites gouttes, la différence entre p_1 et p pouvant être très grande. Il s'ensuit que dans le cas d'une très petite goutte chargée, $\partial\Phi/\partial m_1$ sera négatif pour un rayon suffisamment petit non seulement en atmosphère de vapeur sursaturée lorsque $\varphi_1(p) < \varphi_2(p)$, mais aussi en atmosphère de vapeur non saturée lorsque $\varphi_1(p) > \varphi_2(p)$, et cette goutte croîtera. C'est justement ce phénomène qui est mis à profit dans la chambre de Wilson où l'apparition d'un ion détermine aussitôt la condensation de la vapeur.

Le comportement des gouttes chargées de plus grande dimension dépend de la différence entre la pression p et la pression p_s de la vapeur saturante. Pour étudier cette question, développons l'expression $\varphi_1(p_1) - \varphi_2(p_2)$ dans (3.110) en une série de puissances de $p_1 - p_s$ et $p - p_s$, comme on l'avait fait à la page 137. On obtient ainsi

$$\partial\Phi/\partial m_1 = (p - p_s)(v_1 - v_2) + (p_1 - p)\, v_1.$$

Introduisant la notation

$$R' = \left[\frac{e^2(1 - 1/\varepsilon)}{4m\alpha}\right]^{1/3} \tag{3.111}$$

(R' dépend de la charge de la goutte et des propriétés du liquide, mais ne dépend pas de la pression de la vapeur), on peut écrire l'égalité (3.111) sous la forme suivante:

$$p_1 - p = \frac{2\alpha}{R_1}\left(1 - \frac{R'^3}{4R^3}\right).$$

Il est facile de se rendre compte que cette expression est maximale pour $R = R'$, la valeur maximale de $p_1 - p$ étant égale à

$$p_1 - p = \frac{3\alpha}{2R'}.$$

La quantité $\partial\Phi/\partial m_1$ peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial\Phi}{\partial m_1} = (p - p_s)(v_1 - v_2) + \frac{2\alpha v_1}{R}\left(1 - \frac{R'^3}{4R^3}\right),$$

et pour $R = R'$ elle prend évidemment sa valeur maximale qui est égale à

$$(p - p_s)(v_1 - v_2) + \frac{3\alpha v_1}{2R'}.$$

Si cette valeur maximale de $\partial\Phi/\partial m_1$ est négative, $\partial\Phi/\partial m_1$ est évidemment négatif pour toutes les valeurs de R. Cela se produit

lorsque

$$(p-p_s)(v_2-v_1) > \frac{3\alpha v_1}{2R'}, \tag{3.112}$$

ce qui signifie que les gouttes de toutes les dimensions croissent quelle que soit la sursaturation. C'est ce domaine de sursaturation que l'on utilise dans la chambre de Wilson, puisque dans ces conditions l'apparition d'un ion détermine aussitôt la condensation de la vapeur et la croissance illimitée de la goutte chargée.

Si la valeur maximale de $\partial\Phi/\partial m_1$ est positive, i.e.

$$(p-p_s)(v_2-v_1) < \frac{3\alpha v_1}{2R'}, \tag{3.113}$$

et comme pour $R \to 0$ la quantité $\partial\Phi/\partial m_1 < 0$, il existe une valeur de R pour laquelle $\partial\Phi/\partial m_1$ s'annule. Si, en outre, la vapeur est sursaturée, i.e. $p > p_s$, $\partial\Phi/\partial m_1$ s'annule pour deux valeurs de R: $R = R_1$ et $R = R_2$ puisque pour $R \to \infty$ la quantité $\partial\Phi/\partial m_1$ devient à nouveau négative. Pour trouver ces valeurs de R il faut résoudre l'équation $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$.

Utilisons les notations suivantes:

$$x = \frac{R'}{R}, \quad b = \frac{(p-p_s)(v_2-v_1)}{2\alpha v_1} R' = \frac{R'}{R_c};$$

R_c désigne ici le *rayon critique* qu'aurait la goutte à la même pression de vapeur si elle ne portait pas de charge [selon la formule (3.105)]. Avec ces variables, en vertu de (3.112), l'équation $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$ se laisse ramener à l'équation de quatrième degré

$$x^4 - 4x + 4b = 0. \tag{3.114}$$

Pour $b < 3/4$, lorsque $R' < (3/4)\, R_c$, ce qui correspond à une sursaturation modérée, l'équation (3.114) possède deux racines réelles positives x_1 et x_2, l'une proche de b et l'autre de $\sqrt[3]{4}$ [11]:

$$x_1 = b\left(1 + \frac{1}{4} b^3 + \ldots\right), \quad x_2 = \sqrt{4}\left(1 - \frac{1}{3\sqrt[3]{4}} b + \ldots\right).$$

A ces racines correspondent les valeurs $R_1 \approx R_c$ et $R_2 \approx 0{,}63R'$. La quantité Φ présente un minimum pour $R = R_2$ et un maximum pour $R = R_1$. Il s'ensuit que dans le cas considéré ($0 < b < 3/4$ et $R > R_1$) la quantité $\partial\Phi/\partial m_1$ est toujours négative, ce qui signifie que les gouttes de rayon $R > R_1$ croissent toujours. Dans ce cas, la grandeur R_1 joue le rôle de rayon critique qui caractérise les dimensions des gouttes qui grandissent sûrement. Notons qu'à la différence du cas des gouttes non chargées, dans le cas étudié les gouttes de rayon inférieur à R_1 ne diminueront que jusqu'à une limite déterminée, puisque Φ croît pour $R \to 0$.

Si la vapeur n'est pas saturante, $b < 0$ et on constate que l'équation $x^4 - 4x + 4b = 0$ ne possède qu'une seule racine réelle et

positive qui, pour $p \to p_s$, tend vers $x_2 \approx \sqrt[3]{4}$; lorsque la différence $p_s - p$ augmente, la racine x_2 croît indéfiniment. Par conséquent, Φ présente un minimum lorsque la vapeur n'est pas saturée; lorsque la différence $p_s - p$ est petite, ce minimum correspond à $R = R_2$; lorsque la différence $p_s - p$ augmente, le rayon R_2 diminue. Les gouttes de rayon supérieur à R_2 se vaporisent toujours.

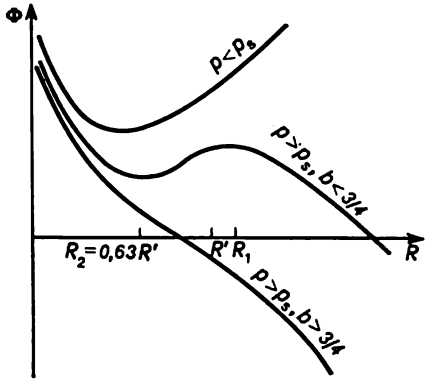


Fig. 13

La variation du potentiel thermodynamique en fonction du rayon de la goutte dans les trois cas envisagés est représentée sur la figure 13. Dans le cas d'une vapeur fortement sursaturée, lorsque $p > p_s$ et $b > 3/4$ (i.e. $R_c < (4/3)\,R'$), les gouttes de toutes les dimensions augmentent de volume. Dans le cas d'une vapeur faiblement sursaturée, lorsque $p > p_s$ et $0 < b < 3/4$ (i.e. $R_c < (4/3)\,R'$), ne croissent que les gouttes à partir d'un rayon $R \approx R_c$. Il existe en outre une région de gouttes métastables dont le rayon est proche de R'. Dans le cas d'une vapeur non saturée, une goutte chargée se trouve dans un état stable si son rayon $R = R_2$. Notons que dans le cas qui importe pour la pratique, i.e. le cas où la charge d'une goutte est égale à une charge élémentaire (ou à un petit nombre de charges élémentaires), R' est très petit. Pour la vapeur d'eau par exemple, R' est de l'ordre de 10^{-7} cm; remarquons que pour des gouttes aussi petites on ne peut plus admettre que leur tension superficielle α soit égale à la valeur usuelle (le développement de $\varphi\,(p)$ en série étant approché, toutes les formules ne sont correctes que qualitativement).

§ 44. Transitions de phase du second ordre. Le point de Curie des ferromagnétiques

On a défini les transformations de phase du second ordre comme étant des transitions ne donnant pas lieu à des sauts de l'énergie et du volume massique; cela implique qu'elles ne s'accompagnent d'aucune absorption ou libération de chaleur, mais au point de transition on observe une variation par saut de la capacité calorifique, du coefficient de dilatation thermique et de la compressibilité. On peut dire aussi que les transformations de phase du second ordre sont caractérisées par le fait que les phases dans ces transitions se distinguent les unes des autres non pas par les valeurs des énergies

et des volumes massiques, mais par les valeurs des *dérivées de ces grandeurs par rapport à la température et à la pression*. On a déjà donné des exemples de transitions de phase du second ordre au § 36.

Considérons une transformation de phase du second ordre afin d'établir les équations *) auxquelles doivent satisfaire les sauts de C_p, de $(\partial V/\partial T)_p$ et de $(\partial V/\partial p)_T$. Chaque fois que deux phases sont en équilibre, leurs potentiels thermodynamiques massiques sont égaux: $\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)$; cette condition se laisse représenter dans le plan (p, T) par la courbe des transitions du second ordre $p = p_s(T)$. Dans les transitions du second ordre $\Delta(\partial\varphi/\partial p) = 0$, $\Delta(\partial\varphi/\partial T) = 0$ (le symbole Δ désigne la différence des valeurs dans les deux phases), mais

$$\Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2} = \Delta\frac{\partial V}{\partial p} \neq 0,\ \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\,\partial p} \neq \Delta\frac{\partial V}{\partial T} \neq 0,\ \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2} = -\frac{\Delta C_p}{T} \neq 0, \tag{3.115}$$

ce qui signifie que les dérivées secondes du potentiel φ varient par saut.

Partout le long de la courbe d'équilibre $p = p_s(T)$ on observe l'égalité des volumes massiques et des énergies massiques. En différentiant les équations $\Delta(\partial\varphi/\partial p) = 0$ et $\Delta(\partial\varphi/\partial T) = 0$ on obtient deux équations différentielles:

$$\Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2}dp + \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\,\partial p}dT = 0, \tag{3.116}$$

$$\Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial p\,\partial T}dp + \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2}dT = 0, \tag{3.117}$$

où dp et dT sont les différentielles prises le long de la courbe d'équilibre, de sorte que $dp = p_s'(T)\,dT$. En remplaçant les dérivées secondes par leurs valeurs, il vient

$$\Delta\frac{\partial v}{\partial p}dp + \Delta\frac{\partial v}{\partial T}dT = 0, \tag{3.118}$$

$$\Delta\frac{\partial v}{\partial T}dp - \frac{\Delta C_p}{T}dT = 0. \tag{3.119}$$

Pour les transitions du second ordre ces équations jouent le même rôle que l'équation de Clapeyron-Clausius joue pour les transitions du premier ordre.

La solution de ce système d'équations sera non triviale si

$$\begin{vmatrix} \Delta(\partial v/\partial p) & \Delta(\partial v/\partial T) \\ \Delta(\partial v/\partial T) & -\Delta C_p/T \end{vmatrix} = 0, \tag{3.120}$$

autrement dit si

$$\Delta\frac{\partial v}{\partial p}\Delta C_p + T\left(\Delta\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2 = 0. \tag{2.121}$$

*) Ces équations ont été trouvées par P. S. Ehrenfest qui introduisit pour la première fois, en 1933, la notion de transitions du second ordre.

L'étude des transformations de phase du premier ordre a montré qu'il pouvait exister des états de surfusion ou de surchauffe (par exemple la vapeur sursaturée ou le liquide surchauffé). Cela tient à ce que l'état de vapeur se situant par exemple au-dessus de la courbe de transition (dans le plan p, T) est stable (cf. § 39), tandis que l'état liquide est stable au-dessous de cette courbe; le passage vapeur-liquide s'effectue parce qu'au-dessus de la courbe de transition l'état liquide est relativement plus stable, son potentiel thermodynamique massique étant plus petit que celui de la phase de vapeur.

La situation est différente dans le cas des transformations du second ordre, car sur la courbe de transition l'un des états s'avère *instable*, l'*autre état y devenant stable*. De ce fait, la surfusion (ou la surchauffe) est irréalisable dans les transformations du second ordre.

L'état du corps change lors des transformations de phase, cet état pouvant être caractérisé par un certain paramètre intérieur.

Comme les transformations de phase du second ordre donnent souvent lieu à un *changement de la symétrie du corps*, il convient d'utiliser un *paramètre intérieur* caractérisant cette symétrie. On notera qu'on peut introduire un paramètre intérieur dans les transformations du premier ordre, chose qu'on a déjà faite en considérant le volume massique comme un paramètre intérieur.

Pour mieux mettre en lumière ces questions, appliquons cette méthode (utilisée dans les travaux de L. D. Landau) à un cas particulier — la transition au point de Curie d'une substance ferromagnétique, le fer par exemple, à l'état paramagnétique *).

Un corps à l'état ferromagnétique est caractérisé par l'existence d'une « aimantation spontanée ». Cela signifie qu'un monocristal de fer à l'état ferromagnétique possède, en l'absence de tout champ magnétique extérieur, un moment magnétique différent de zéro. Il est vrai que dans le cas d'un monocristal macroscopique la situation se trouve compliquée par différentes causes. Le monocristal se divise en un ensemble de domaines ayant chacun un moment magnétique, mais comme les directions de ces moments sont différentes dans différents domaines, le cristal tout entier est dépourvu de moment magnétique. On laissera de côté ces complications et on envisagera les phénomènes évoluant dans un seul domaine d'« aimantation spontanée » que l'on peut considérer comme une phase homogène.

On caractérisera l'état du corps par sa température T, l'intensité H du champ magnétique (paramètre extérieur) et l'aimantation M

*) Voir Landau L., Lifchitz E., *Physique statistique*, Editions Mir, Moscou, 1984, § 69 (Physique théorique, t. V, première partie). Avant les travaux de Landau la question de l'éventualité d'une surchauffe ou d'une surfusion dans les transitions du second ordre était traitée de façon erronée. On cherchait, par exemple, l'intersection des courbes $\varphi_1(T)$ et $\varphi_2(T)$, comme dans le cas des transitions du premier ordre (cf. § 39), ce qui conduisait à des contradictions.

(paramètre intérieur). Il convient de choisir l'aimantation pour paramètre intérieur pour la raison que M est une fonction des positions et des vitesses des molécules, des atomes et des électrons ayant une petite valeur à proximité du point de Curie (dans un champ H faible).

Pour trouver une réponse à la question posée, il faut établir tout d'abord une expression de l'énergie libre (ou du potentiel thermodynamique) en ces variables. Au § 23 on a déjà eu à utiliser l'expression $BH/8\pi$ pour exprimer la variation en fonction du champ de l'énergie libre de l'unité de volume d'un corps paramagnétique (dont la perméabilité magnétique est indépendante du champ magnétique). Cette quantité constitue une fonction caractéristique, à condition de considérer l'induction B comme un paramètre extérieur. Dans le cas général de corps magnétiques, lorsque B et H sont liés par une relation arbitraire, cette expression, comme il est connu de l'électrodynamique *), doit être remplacée par

$$\frac{1}{4\pi}\int H\,dB. \tag{3.122}$$

En y ajoutant l'énergie libre Ψ_0 du corps en champ magnétique nul, écrivons son énergie libre en présence d'un champ extérieur

$$\Psi=\Psi_0+\frac{1}{4\pi}\int H\,dB. \tag{3.123}$$

Conformément aux formules générales, cette quantité doit vérifier l'équation

$$d\Psi=-S\,dT+\frac{H}{4\pi}\,dB. \tag{3.124}$$

En y introduisant l'aimantation M à la place de l'induction B à l'aide de la formule $B=H+4\pi M$, on obtient

$$d\Psi=-S\,dT+\frac{H}{4\pi}\,dH+H\,dM. \tag{3.125}$$

En posant

$$\Phi=\Psi-\frac{H^2}{8\pi}-MH, \tag{3.126}$$

on obtient, en vertu de (3.125)

$$d\Phi=-S\,dT-M\,dH. \tag{3.127}$$

Cette égalité montre que la fonction Φ, que l'on appellera *potentiel thermodynamique* de l'unité de volume du corps aimanté, est une fonction caractéristique, à condition que H soit le paramètre extérieur. Selon (3.126), l'énergie du système ne comprend pas dans ce

*) Voir, par exemple, Tamm I. E., *Principes de la théorie de l'électricité*, M., Nauka, 1976, § 108 (en russe).

cas ni l'énergie du champ magnétique dans le vide ($H^2/8\pi$), ni l'énergie du moment magnétique M dans le champ (MH). Selon (3.127), le travail fourni par le système lors d'une variation du champ magnétique est donné par l'expression $M\,dH$.

Jusqu'ici on avait admis que le système se trouvait dans un état d'équilibre (les égalités (3.125) et (3.127) concernent des transformations quasi statiques). On trouvera la valeur du potentiel thermodynamique Φ d'un état hors d'équilibre, correspondant à une valeur donnée de H et à une certaine valeur de l'aimantation M, en augmentant le champ H de façon quasi statique conformément à la méthode générale du § 30 (cf. également § 35) afin d'amener d'abord le système dans un état d'équilibre caractérisé par une aimantation M et le champ magnétique H_m correspondant à cette aimantation à l'équilibre. D'après (3.127), le travail fourni par le système lors de cette transformation est égal à $\int_0^{H_m} M\,dH_m$. Ensuite on doit faire varier « instantanément » l'intensité du champ mangétique de H_m à H. On comprend la variation instantanée dans le sens que durant la variation du champ l'aimantation ne doit pas parvenir à varier. Le travail du système est alors égal à $M\,(H - H_m)$ et le système se retrouve dans un état caractérisé par le champ H et l'aimantation M.

Le potentiel thermodynamique (i.e. l'énergie libre correspondant aux variables adoptées) sera égal à la différence entre sa valeur initiale Ψ_0 (en l'absence de champ) et le travail des deux transformations :

$$\Phi = \Psi_0 - \int_0^{H_m} M\,dH_m + MH_m - MH. \tag{3.128}$$

La quantité

$$\Psi_0 + MH_m - \int_0^{H_m} M\,dH_m = \Psi_0 + \int_0^{M} H_m\,dM = \Psi\,(M,\ T)$$

ne dépend évidemment que de l'aimantation M et de la température T ; elle représente la variation du potentiel thermodynamique qui correspond à une aimantation non nulle du corps dans un champ magnétique nul. On écrira donc

$$\Phi\,(H,\ T,\ M) = \Psi\,(M,\ T) - MH. \tag{3.129}$$

Sans entrer dans les détails, on notera que la démonstration qui nous a conduits à l'expression de $\Phi\,(H,\ T,\ M)$ s'applique aux corps ferro et paramagnétiques, mais n'est pas valable pour les corps diamagnétiques.

Considérons un corps ferromagnétique à proximité du point de Curie, où l'aimantation spontanée disparaît *); on peut donc admettre que l'aimantation M est petite, ce qui permet de développer $\Psi(T, p, M)$ en une série de puissances de M. De toute évidence, c'est l'hypothèse la plus simple (cf. § 40) qui ne peut être justifiée que par les conclusions qu'on peut en tirer. Cette série ne comportera pas de termes de puissances impaires puisque Ψ ne peut dépendre du sens de l'aimantation. En arrêtant le développement aux termes en M^4, on trouve

$$\Phi = \Psi_0(T, p) - MH + \frac{1}{2}\alpha(T, p)M^2 + \frac{1}{4}\beta(T, p)M^4. \quad (3.130)$$

Les quantités α, β et Ψ_0 dépendent de la température (et de la pression), $\alpha = \alpha(T, p)$, $\beta = \beta(T, p)$, $\Psi_0 = \Psi_0(T, p)$. Pour trouver l'aimantation à l'état d'équilibre, il suffit de différentier Φ par rapport à M et de poser $\partial\Phi/\partial M$ égal à zéro :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial M} = -H + \alpha M + \beta M^3 = 0. \quad (3.131)$$

La dérivée seconde est égale à

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial M^2} = \alpha + 3\beta M^2. \quad (3.132)$$

Pour $H = 0$, l'équation (3.131) prend la forme $M(\alpha + \beta M^2) = 0$. Cette équation a pour racines $M = 0$ et $M^2 = -\alpha/\beta$.

Lorsque $\alpha > 0$, l'état d'équilibre $M = 0$ est stable puisque $\partial^2\Phi/\partial M^2 = \alpha > 0$. Par conséquent, pour $\alpha > 0$, il n'y a pas d'aimantation spontanée et le corps est paramagnétique. Dans ce cas, la deuxième solution $M^2 = -\alpha/\beta$ est instable puisque $\partial^2\Phi/\partial M^2 = -2\alpha < 0$.

L'état paramagnétique devient instable lorsque $\alpha < 0$. Dans ce cas, devient stable la solution pour laquelle l'aimantation $M_s = \sqrt{-\alpha/\beta}$ n'est pas égale à zéro (pour $H = 0$), à condition toutefois que $\beta > 0$, ce qu'on supposera justement. On se trouve donc en présence d'une aimantation spontanée, ce qui signifie que le corps est ferromagnétique.

L'équation $\alpha(p, T) = 0$ donne, dans le plan p, T, une succession de points de Curie. Aux températures proches du point de Curie θ, on peut poser $\alpha = \alpha'(T - \theta)$ avec $\alpha' > 0$. On en déduit la variation de l'aimantation spontanée avec la température à proximité du point de Curie

$$M_s = \sqrt{(\theta - T)\alpha'/\beta}. \quad (3.133)$$

*) Dans ce qui suit on reprend la démonstration donnée par Ginsburg V. L. dans JETF, 1947, 17, p. 833.

Supposons que le champ H est non nul et calculons la susceptibilité magnétique $\chi = \partial M/\partial H$, la dérivée étant calculée pour l'aimantation d'équilibre.

On trouve pour l'état paramagnétique

$$\chi_{\text{para}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{M=0} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha'(T-\theta)}. \tag{3.134}$$

C'est la *loi de Curie-Weiss*: à proximité du point de Curie, la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la différence entre la température considérée et la température de Curie.

Pour la région ferromagnétique, on trouve en différentiant (3.131) par rapport à H

$$\frac{\partial M}{\partial H}(\alpha + \beta M^2) + 2\beta M^2 \frac{\partial M}{\partial H} - 1 = 0. \tag{3.135}$$

En posant $M^2 = M_s^2 = -\alpha/\beta$, il vient

$$\chi_{\text{ferro}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{M=M_s} = \frac{1}{2\alpha'(T-\theta)}. \tag{3.136}$$

C'est la susceptibilité magnétique du corps à l'état ferromagnétique pour une seule région d'aimantation spontanée.

On sait que les transitions du second ordre s'accompagnent d'un saut de la capacité calorifique. Evaluons ce saut dans le cas considéré (pour $H = 0$).

Dans la région où le corps est paramagnétique ($T > \Theta$), l'aimantation spontanée est nulle ($M = 0$), de sorte que

$$\Phi = \Phi_{\text{para}} = \Psi_0. \tag{3.137}$$

Dans la région où le corps est ferromagnétique ($T < \Theta$), on doit substituer $M^2 = M_s^2 = -\alpha/\beta$ dans l'expression de Φ:

$$\Phi = \Phi_{\text{ferro}} = \Psi_0 - \alpha^2/4\beta. \tag{3.138}$$

La capacité calorifique à p et H constants ($H = 0$) est égale à

$$C_p = -T\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}. \tag{3.139}$$

Par conséquent

$$C_{p\,\text{para}} = -T\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial T_2}, \quad C_{p\,\text{ferro}} = -T\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial T^2} + \frac{T}{4}\frac{\partial^2(\alpha^2/\beta)}{\partial T^2}. \tag{3.140}$$

Le saut de la capacité calorifique est égal à

$$C_{p\,\text{para}} - C_{p\,\text{ferro}} = -\frac{T}{4}\frac{\partial^2(\alpha^2/\beta)}{\partial T^2}, \tag{3.141}$$

et comme $\alpha = \alpha'(T-\Theta)$,

$$\Delta C_p = C_{p\,\text{para}} - C_{p\,\text{ferro}} = -T\alpha'^2/2\beta. \tag{3.142}$$

Il importe de remarquer encore qu'aux points où se produit la transition de phase du second ordre, comme le montre l'exemple considéré plus haut, la dérivée seconde du potentiel thermodynamique per rapport au paramètre intérieur $\partial^2\Phi/\partial M^2$ s'annule. Il en va de même pour les autres transitions du second ordre. Cela donne lieu à une croissance des fluctuations du paramètre intérieur correspondant (dans le cas considéré de l'aimantation) à mesure qu'on s'approche de l'état où se produit la transition. On décèle une analogie entre les transitions de phase du second ordre et le point critique de la transition vapeur-liquide, qui résulte de ce que dans ces deux cas les développements du potentiel thermodynamique par rapport au paramètre intérieur ont des formes analogues [cf. (3.65) et (3.130)]. A certains égards, on peut considérer le point critique comme un cas particulier des transitions du second ordre *).

§ 45. Equilibre dans les systèmes formés de plusieurs phases de composition variable. La règle des phases

Jusqu'ici on a étudié les conditions d'équilibre des systèmes en supposant que leurs compositions chimiques étaient invariables et qu'il ne se produisait qu'une redistribution des substances parmi les phases des systèmes. Dans ce paragraphe, il sera question de l'équilibre des systèmes formés de *plusieurs phases* dont la composition peut varier.

Considérons un système quelconque pouvant être divisé en parties telles que l'énergie libre du système soit égale à la somme des énergies libres de ses parties. On caractérisera la composition de chacune des parties du système en définissant les quantités des substances (*constituants*) qu'elle contient. Notons $n_k^{(i)}$ la masse du k-ième constituant contenue dans la i-ième partie, donnée en grammes ou en moles. L'énergie libre Ψ_{syst} du système s'écrira alors sous la forme

$$\Psi_{\text{syst}} = \sum \Psi^{(i)} (n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots). \tag{3.143}$$

On s'abstiendra d'expliciter la dépendance de $\Psi^{(i)}$ avec la température et le volume de la partie donnée du système.

Si on exclut l'éventualité des réactions chimiques, la variation de masse des constituants dans les diverses parties du système ne peut résulter que de leur passage d'une partie dans une autre. Par conséquent, la quantité totale N_k de chaque constituant k sera constante dans tout le système:

$$\sum_i n_k^{(i)} = N_k. \tag{3.144}$$

*) Voir Sémentchenko V. C., JFKh, 1947, fasc. 12, où on a étudié cette analogie, mais l'auteur a un autre point de vue.

A l'équilibre, Ψ_{syst} doit être minimal par rapport à toutes les variations des paramètres $n_k^{(i)}$ compatibles avec la condition (3.144) (la température et le volume des différentes parties du système restant constants).

Pour trouver le minimum, on peut utiliser la méthode des facteurs indéterminés de Lagrange. Appliquant cette méthode, on multiplie (3.144) par un facteur constant λ_k et on égale à zéro la différentielle de $\Psi_{syst} + \sum_k \lambda_k \sum_i n_k^{(i)}$, en supposant maintenant que tous les $n_k^{(i)}$ sont des variables indépendantes. On obtient ainsi les conditions nécessaires du minimum sous la forme suivante:

$$\frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} = \lambda_k, \quad k = 1, 2, \ldots \tag{3.145}$$

Les dérivées $\partial\Psi^{(i)}/\partial n_k^{(i)}$ sont calculées à température et à volume constants. La dérivée $(\partial\Psi^{(i)}/\partial n_k^{(i)})_{V,T}$ est appelée *potentiel chimique* du constituant k dans la phase i; on la dénote usuellement par $\mu_k^{(i)}$. L'égalité (3.145) montre qu'à l'équilibre $\mu_k^{(i)} = \lambda_k$, ce qui signifie que le potentiel chimique de chacun des constituants doit être le même dans toutes les phases du système.

Le potentiel chimique de chaque constituant d'une phase homogène ne dépend que de la concentration de tous les constituants contenus dans cette phase et de son volume (ou de sa pression) massique et ne dépend pas de la masse totale de la phase. Cela tient à ce que Ψ est une fonction de la concentration et du produit de la densité par la masse totale de la phase considérée.

En l'absence de forces extérieures, le potentiel chimique est égal à $\partial F^{(i)}/\partial n_k^{(i)}$, où $F^{(i)} = F^{(i)}(V, T, n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots)$. On peut exprimer le potentiel chimique à l'aide du potentiel thermodynamique $\Phi = F + Vp$ (on omet l'indice i):

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \mu_k. \tag{3.146}$$

En effet,

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{n_k, T} dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{n_k, p} dT + \sum_k \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{p,T} dn_k =$$
$$= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_k} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_k} dT +$$
$$+ \sum \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{T, V} dn_k + p\,dV + V\,dp. \tag{3.147}$$

Mais comme

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V, \tag{3.148}$$

on obtient

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{p,\,T} = \mu_k. \tag{3.149}$$

Notons qu'on peut exprimer ainsi le potentiel chimique à l'aide de n'importe quelle autre fonction caractéristique, par exemple

$$\mu_k = T\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{V,\,E}. \tag{3.150}$$

Si la phase ne comporte qu'un seul constituant, le potentiel chimique est égal au potentiel thermodynamique massique. Dans ce cas, $\Phi = n\varphi\,(p,\ T)$, où $\varphi\,(p,\ T)$ est le potentiel thermodynamique massique, de sorte que $\partial\Phi/\partial n = \mu = \varphi$.

La condition d'équilibre qui vient d'être établie reste également valable dans le cas où le corps est soumis à l'action de forces extérieures dont le potentiel est différent en différents points du système. Dans ce cas, l'énergie libre $\Psi^{(i)}$ de chacune des parties du système comporte, en plus de l'énergie libre proprement dite $F^{(i)}$ de la partie considérée, son énergie potentielle $\Pi^{(i)}$:

$$\Psi^{(i)} = F^{(i)} + \Pi^{(i)}, \tag{3.151}$$

d'où

$$\mu_k^{(i)} = \frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} + \frac{\partial \Pi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}}. \tag{3.152}$$

Considérons encore le cas particulier où le système est formé de ψ phases homogènes et de $\varkappa$ constitutants. On supposera qu'il n'y a pas de champ de forces extérieur. On peut admettre l'existence de réactions chimiques, à condition d'entendre par $\varkappa$ le nombre de *constituants indépendants*, i.e. le nombre minimal de composés à partir desquels on peut produire toutes les substances formant le système. Posons que l'état du système est caractérisé par la pression p, la température T et les masses $n_k^{(i)}$ des constituants indépendants contenus dans toutes les phases. Les conditions d'équilibre impliquent, premièrement, l'égalité des températures et des pressions dans toutes les phases et, deuxièmement, l'égalité des potentiels chimiques $\mu_k^{(i)}$ de chacun des constituants dans toutes les phases.

Il est facile de se rendre compte que ces égalités des potentiels chimiques donnent $\varkappa\,(\psi - 1)$ équations indépendantes. Les potentiels chimiques $\mu_k^{(i)} = \partial\Phi^{(i)}\,(p,\ T,\ n_k^{(i)})/\partial n_k^{(i)}$ dépendent de la pression, de la température et de la concentration et sont donc des fonctions de $\psi\,(\varkappa - 1)$ rapports $n_k^{(i)}/n_1^{(i)}$. Les masses totales des phases ne figurent pas dans les conditions d'équilibre et peuvent donc être arbitraires à l'état d'équilibre. Par conséquent, les $\varkappa\,(\psi - 1)$ équations d'équilibre contiennent $2 + \psi\,(\varkappa - 1)$ inconnues. Après résolution de ces équations il subsiste

$$\gamma = 2 - \psi + \varkappa \tag{3.153}$$

paramètres libres. Ce nombre de paramètres libres est parfois désigné sous le nom de *degrés de liberté* du système thermodynamique.

Ce résultat porte le nom de « règle des phases de Gibbs ». Pour l'établir on n'a utilisé que le *nombre de conditions d'équilibre*, somme toute parfaitement évidentes, ainsi que le type de leur dépendance des paramètres, ce qui montre que la règle des phases n'est nullement une conséquence des propositions thermodynamiques profondes.

En conformité avec les conclusions des §§ 37 et 38, la « règle des phases » implique que s'il y a un seul constituant et deux phases, $\gamma = 1$, et il ne reste qu'un seul paramètre arbitraire (ligne dans le plan p, T) ; s'il y a trois phases, $\gamma = 0$, et tous les paramètres sont fixés, ce qui correspond au point triple dans le plan p, T.

Problème

Démontrer que les conditions d'équilibre d'un fluide dans un champ de forces de potentiel Π rapporté à l'unité de masse, découlant de l'équation de l'hydrostatique

$$\operatorname{grad} p = -\rho \operatorname{grad} \Pi,$$

sont équivalentes à $T = \text{const}$ aux conditions d'équilibre démontrées dans ce paragraphe.

Solution. De l'équation de l'hydrostatique on déduit l'équation d'équilibre :

$$\Pi + \int \frac{dp}{\rho} = \text{const}.$$

De l'égalité de la thermodynamique

$$d\varphi = -s\,dT + v\,dp$$

on déduit pour $T = \text{const}$

$$\varphi = \int v\,dp = \int \frac{dp}{\rho}.$$

En tenant compte de (3.145) et en remarquant que $\varphi = (\partial\Phi/\partial m)_p = (\partial F/\partial m)_v$, on trouve la preuve de l'équivalence qu'il s'agissait de démontrer.

§ 46. Energie libre d'un mélange de gaz parfaits

On se propose de calculer l'énergie libre d'un mélange de gaz parfaits en fonction de la température, du volume et de la masse des gaz entrant dans la composition du mélange. Pour trouver l'énergie libre d'un mélange connaissant les énergies libres de tous les gaz entrant dans la composition du mélange, il est nécessaire d'analyser la transformation isotherme *réversible* de formation ou de séparation du mélange (même si on n'envisage qu'une transformation qui n'est réalisable qu'en principe) afin de calculer le travail produit dans cette transformation. Considérons d'abord un mélange de deux gaz et représentons-nous un appareil composé de deux récipients (chacun

de volume V) encastrés l'un dans l'autre et dont les parois sont semi-perméables (fig. 14). Le couvercle supérieur du récipient du bas n'est perméable que pour le premier gaz, tandis que le couvercle inférieur du récipient du haut ne l'est que pour le deuxième gaz.

Au début, lorsque les deux récipients sont encastrés l'un dans l'autre, on a un mélange des deux gaz. Lorsqu'on écarte les récipients de part et d'autre de la paroi perméable au premier gaz, sa pression partielle p_1 est la même. De même, de part et d'autre du couvercle inférieur du récipient du haut la pression partielle du deuxième gaz p_2 est la même. Dans le compartiment 1 (fig. 14) la pression est p_1, dans le compartiment $1+2$, elle est égale à $p_1+p_2=p$ et dans le compartiment 2, elle est égale à p_2.

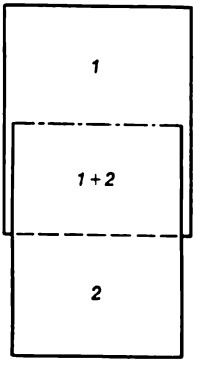


Fig. 14

Il s'ensuit que sur une aire de 1 cm² du couvercle supérieur du récipient du bas s'exerce une force p_2 dirigée vers le haut, tandis que la force p_2 qui s'exerce sur 1 cm² de la paroi inférieure qui est imperméable au gaz est dirigée vers le bas. Par conséquent, la force qui s'exerce sur le récipient du bas est égale à zéro, ce qui implique que le travail de déplacement du récipient du bas est également nul. Il s'ensuit que l'énergie libre ne change pas dans ce procédé de séparation des gaz. Lorsque les récipients se trouveront dans leurs positions extrêmes, le récipient du haut ne contiendra que le premier gaz et le récipient du bas que le deuxième gaz.

En dénotant par $F(V, T)$ l'énergie libre du mélange, par $F_1(V, T)$ et $F_2(V, T)$ les énergies libres des constituants et en remarquant que dans le procédé de séparation utilisé le volume du mélange est égal au volume de chacun des constituants séparés, on peut écrire

$$F(V, T) = F_1(V, T) + F_2(V, T). \tag{3.154}$$

Dans le cas d'un mélange d'un nombre quelconque de gaz, on trouve par le même raisonnement

$$F(V, T) = \sum_k F_k(V, T). \tag{3.155}$$

Il faut substituer dans cette expression les expressions de l'énergie libre F_k de chacun des gaz parfaits (§ 18). Si on considère que la limite inférieure de l'intégrale $\int \frac{d\varepsilon}{T}$ figurant dans les formules est indéterminée, on peut omettre le terme en β constant, figurant dans la formule (2.73) et écrire pour chaque gaz, en remplaçant n par n_k,

ε par ε_k et en notant F_k l'énergie libre

$$F_k = n_k \left[\varepsilon_k - T \int \frac{d\varepsilon_k}{T} - RT \ln \frac{V}{n_k} \right]. \tag{3.156}$$

En substituant cette expression de F_k dans (3.155) on trouve l'énergie libre du mélange de gaz

$$F(V, T, n_1, n_2, \ldots) = \sum_k F_k = \sum_k n_k \left[\varepsilon_k - T \int \frac{d\varepsilon_k}{T} - RT \ln \frac{V}{n_k} \right]. \tag{3.157}$$

En introduisant les notations

$$\chi_k(T) = \varepsilon_k - T \int \frac{d\varepsilon_k(T)}{T}, \tag{3.158}$$

on obtient

$$F = \sum_k n_k \left[\chi_k(T) - RT \ln \frac{V}{n_k} \right]. \tag{3.159}$$

En utilisant cette expression de l'énergie libre, on constate que l'énergie libre diminue lors d'une diffusion isotherme. Soient deux gaz parfaits (n_1 moles du premier et n_2 moles du second) contenus dans un récipient où ils sont séparés l'un de l'autre par une paroi (fig. 15); chacun des gaz occupe un volume $V/2$. Si on enlève la paroi, le processus de diffusion (isotherme) commencera aussitôt et on obtiendra un mélange de n_1 moles du premier gaz et de n_2 moles du second occupant le volume V. Conformément à la démonstration donnée ci-dessus, l'énergie libre de ce mélange est égale à la somme des énergies libres des gaz isolés occupant chacun le volume V. Or, l'énergie libre diminue avec l'accroissement du volume: $\partial F/\partial V = -p < 0$, ce qui montre que l'énergie libre diminue lors de la diffusion.

On arrive au même résultat en recourant à la formule (3.159). Avant diffusion on a deux gaz occupant chacun un volume $V/2$; l'énergie libre du système est alors égale à

$$F_{\mathrm{I}} = n_1\chi_1 + n_2\chi_2 - RT \left[n_1 \ln \frac{V}{2n_1} + n_2 \ln \frac{V}{2n_2} \right]. \tag{3.160}$$

Après que la diffusion aura pris fin, on a un mélange de gaz occupant le volume V; l'énergie libre du système est alors égale à

$$F_{\mathrm{II}} = n_1\chi_1 + n_2\chi_2 - RT \left[n_1 \ln \frac{V}{n_1} + n_2 \ln \frac{V}{n_2} \right]. \tag{3.161}$$

On en déduit

$$F_{\mathrm{II}} - F_{\mathrm{I}} = -RT(n_1 + n_2) \ln 2 < 0, \tag{3.162}$$

ce qui montre que l'énergie libre diminue par suite de la diffusion.

Il importe de bien noter que la formule (3.162) ne s'applique qu'à un mélange de deux gaz différents. On ne peut l'utiliser lorsque les propriétés des gaz composant le mélange sont identiques, puisque dans ce cas on ne peut plus raisonner comme ci-dessus, la séparation du mélange étant irréalisable par principe. Dans ce cas,

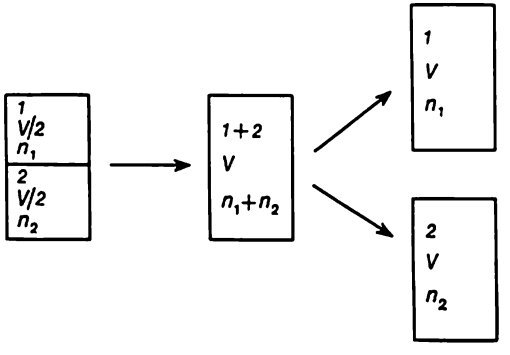


Fig. 15

ne reste valable que l'expression initiale de l'énergie libre d'un gaz chimiquement homogène. Si on pose pour un mélange de deux gaz (n_1 et n_2 moles) $\chi_1 = \chi_2$, on *n'obtiendra pas* l'expression de l'énergie libre d'un seul gaz comportant $n_1 + n_2$ moles (c'est le *paradoxe dit de Gibbs*).

§ 47. Equilibre d'un mélange de gaz parfaits soumis à l'action d'un champ de forces extérieures

Examinons le problème de l'équilibre d'un mélange de gaz parfaits placé dans un champ de forces, le champ de pesanteur par exemple. Divisons le volume occupé par le gaz en phases séparées et en parties homogènes infiniment petites. Dans ce cas, on aura pour l' i-ième phase

$$\Psi^{(i)} = F^{(i)}(n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots) + \Pi^{(i)} \sum M_k n_k, \qquad (3.163)$$

où $F^{(i)}$ est l'énergie libre en champ de pesanteur nul et $\Pi^{(i)}$ le potentiel du champ de la force de pesanteur rapporté à l'unité de masse de l'i-ième phase, M_k la masse molaire du k-ième constituant et $n_k^{(i)}$ le nombre de moles du k-ième constituant dans l'i-ième phase.

Selon le § 45, la condition d'équilibre s'exprime par ce que le potentiel chimique de chaque constituant

$$\mu_k = \frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} + M_k \Pi^{(i)}, \quad k = 1, 2, \ldots, \qquad (3.164)$$

est le même dans toutes les phases, donc le même en tous les points du volume occupé par le mélange de gaz.

Dans le cas présent, on doit utiliser l'expression de $F^{(i)}$ qui avait été établie au § 46 pour l'énergie libre d'un mélange de gaz (qui y était notée F):

$$F^{(i)} = \sum_k n_k^{(i)} \left[\chi_k(T) + RT \ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} \right], \tag{3.165}$$

où $V^{(i)}$ est le volume de l'i-ième phase. En différentiant il vient

$$\frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} = \chi_k + RT \ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} + RT, \tag{3.166}$$

de sorte que

$$\mu_k = \chi_k + RT \left[\ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} + 1 \right] + M_k \Pi^{(i)}. \tag{3.167}$$

Introduisons la concentration volumique du constituant k dans l'i-ième phase, qui est égale au nombre de moles contenues dans l'unité de volume:

$$\rho_k^{(i)} = \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}}. \tag{3.168}$$

Comme μ_k est le même en tous les points du gaz, on obtient

$$RT \ln \rho_k^{(i)} = \mu_k - \chi_k - RT - M_k \Pi^{(i)}, \tag{3.169}$$

$$\ln \rho_k(x, y, z) = C_k'(T) - \frac{M_k \Pi(x, y, z)}{RT}, \tag{3.170}$$

$$\rho(x, y, z) = C_k(T) \exp \left\{ -\frac{M_k \Pi(x, y, z)}{RT} \right\}. \tag{3.171}$$

Chacun des constituants est réparti conformément à la formule barométrique généralisée. Si le champ de pesanteur est constant, $\Pi = gz$ et

$$\rho_k = C_k \exp \left\{ -\frac{M_k g z}{RT} \right\}. \tag{3.172}$$

§ 48. Equilibre chimique dans un mélange de gaz parfaits

La mise en œuvre de la thermodynamique permet d'établir plusieurs relations importantes concernant l'équilibre chimique. Dans ce qui suit, il sera question de l'équilibre des réactions chimiques évoluant dans un mélange de gaz parfaits.

Soit un mélange de gaz parfaits susceptibles d'entrer en réaction les uns avec les autres et occupant un certain volume. On posera que la température et la pression sont constantes en tous les points

du mélange et que celui-ci est homogène (une seule phase). On supposera connues les équations des réactions chimiques susceptibles d'évoluer dans le mélange. Il s'agit d'établir des relations entre les concentrations des constituants chimiques, la pression et la température qui définissent la fin des réactions et l'établissement de l'équilibre.

Afin de pouvoir appliquer à ce problème les conditions d'équilibre thermodynamiques, il est nécessaire de connaître l'expression de l'énergie libre du mélange de gaz susceptibles de réagir chimiquement les uns avec les autres (si on prend la pression pour paramètre extérieur, on aura à considérer le potentiel thermodynamique Φ). Au § 46, pour établir l'expression de l'énergie libre d'un mélange de gaz, on avait admis que les gaz ne réagissaient pas chimiquement entre eux (s'il n'en était pas ainsi, dans les processus de séparation et de mélange qui ont été mis en œuvre, des réactions chimiques se seraient produites et les conclusions qu'on avait tirées auraient été erronées).

On peut cependant s'assurer que l'expression de l'énergie libre d'un mélange de gaz reste valable dans le cas de mélanges de gaz susceptibles de réagir chimiquement entre eux (de toute évidence, cette expression concernera alors un système ne se trouvant plus dans un état d'équilibre thermodynamique puisqu'il n'y a pas d'équilibre chimique). En effet, nombreuses sont les réactions chimiques qui, étant thermodynamiquement possibles puisque évoluant avec diminution de l'énergie libre, ne peuvent se produire qu'en présence de *catalyseurs* bien déterminés dont la quantité peut être infime.

On peut donc considérer comme valables toutes les conclusions du § 46 lorsqu'il s'agit de réactions de ce type, puisqu'on peut effectuer le mélange des gaz (processus inverse au processus de séparation qu'on avait considéré au § 46) en l'absence de catalyseurs (et considérer les gaz comme s'ils ne pouvaient réagir entre eux) et ne faire intervenir les catalyseurs qu'après mélange, afin d'initier les réactions chimiques. En procédant ainsi, on réalise un passage quasi statique à l'état de mélange chimiquement hors d'équilibre. Le raisonnement fondé sur l'emploi des catalyseurs joue ici le même rôle que celui que jouait aux §§ 29, 30 le champ extérieur auxiliaire en présence duquel l'état qui était hors d'équilibre devenait un état d'équilibre.

Dans d'autres cas, on peut envisager l'utilisation d'un catalyseur négatif freinant les réactions pendant l'opération de mélange et son éloignement dès que le mélange aura été réalisé.

On admettra donc que l'expression (3.159) de l'énergie libre s'applique aussi bien aux mélanges de gaz non réagissants qu'à ceux qui sont susceptibles de réactions chimiques.

Dans l'étude de l'équilibre chimique, il est tout naturel de poser que la température et la pression (et non pas le volume) sont don-

nées, ce qui implique que la condition d'équilibre sera de la forme

$$\Phi(p, T, n_1, n_2, \ldots, n_s) = \min, \quad p = \text{const}, \quad T = \text{const}. \tag{3.173}$$

On trouve le minimum du potentiel thermodynamique Φ en tenant compte des variations possibles du nombre de moles $(n_1, n_2, \ldots)$ des constituants du mélange par suite des réactions chimiques.

Le potentiel thermodynamique $\Phi = F + pV$; comme F est donné par l'expression (3.159) et $pV = nRT$, où $n = \sum n_i$ est le nombre total de moles, on a

$$\Phi = \sum n_k \left[\chi_k(T) + RT \ln \frac{n_k p}{RTn}\right] =$$

$$= \sum n_k [g_k(T) + RT \ln p + RT \ln X_k], \tag{3.174}$$

où

$$X_k = n_k/n, \tag{3.175}$$

$$g_k(T) = \chi_k + RT - RT \ln RT = \varepsilon_k + RT - T \int \frac{d\varepsilon}{T} -$$

$$- RT \ln (RT) = h_k - T \int \frac{dh_k(T)}{T}, \tag{3.176}$$

$$h_k = \varepsilon_k + RT. \tag{3.177}$$

La condition d'équilibre sera donc de la forme

$$\sum \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i}\right)_{p,\,T} dn_i = 0. \tag{3.178}$$

On doit remarquer que les variations du nombre de moles n_1 $n_2, \ldots$ ne sont pas indépendantes. Leurs variations éventuelles $dn_1, dn_2, \ldots$ sont liées par les équations qui découlent de l'équation chimique de la réaction pouvant se produire dans le mélange. Par exemple, dans le cas de la réaction de dissociation de la vapeur d'eau H_2O en H_2 et O_2, l'équation en cause est

$$2H_2O = 2H_2 + O_2. \tag{3.179}$$

Ce mélange comporte donc trois constituants H_2, O_2 et H_2O. Notons n_1 la concentration de H_2, n_2 celle de O_2 et n_3 celle de H_2O. Les quantités dn_1, dn_2, dn_3 sont évidemment liées entre elles par les relations $dn_1/2 = dn_2/1 = -dn_3/2$.

Dans le cas général, toute réaction chimique peut s'écrire sous la forme

$$\nu_1 G^{(1)} + \nu_2 G^{(2)} + \ldots + \nu_s G^{(s)} = 0 \tag{3.180}$$

(tous les termes de l'équation ont été regroupés dans le premier membre). Les dn_i seraient alors liés entre eux par les relations suivantes :

$$\frac{dn_1}{\nu_1}=\frac{dn_2}{\nu_2}=\ldots=\frac{dn_s}{\nu_s}=d\alpha, \tag{3.181}$$

où $d\alpha$ est une quantité arbitraire infiniment petite. La condition d'équilibre peut donc s'écrire comme suit :

$$\sum \frac{\partial\Phi}{\partial n_k}\,dn_k=d\alpha\sum \nu_k\frac{\partial\Phi}{\partial n_k}=0, \tag{3.182}$$

ou

$$\sum_{k=1}^{s}\mu_k\nu_k=0, \tag{3.183}$$

où

$$\mu_k=\frac{\partial\Phi}{\partial n_k}=g_k+RT\ln p+RT\ln X_k. \tag{3.184}$$

En portant (3.184) dans (3.183) on obtient

$$\sum \nu_k\,(g_k+RT\ln p+RT\ln X_k)=0. \tag{3.185}$$

Ouvrons les parenthèses et remarquons que

$$\sum \nu_k\ln X_k=\sum \ln X_k^{\nu_k}=\ln\left(X_1^{\nu_1}X_2^{\nu_2}\ \ldots\ X_s^{\nu_s}\right). \tag{3.186}$$

On trouve alors

$$\sum \nu_k g_k+RT\ln p^{\sum \nu_k}+RT\ln\left(X_1^{\nu_1}X_2^{\nu_2}\ \ldots\ X_s^{\nu_s}\right)=0, \tag{3.187}$$

ou

$$X_1^{\nu_1}X_2^{\nu_2}\ \ldots\ X_s^{\nu_s}=\exp\left\{-\frac{\sum \nu_k g_k}{RT}\right\}p^{-\sum \nu_k}. \tag{3.188}$$

On a obtenu ainsi la *loi d'action de masse* pour l'équilibre chimique. La formule (3.188) montre que

$$X_1^{\nu_1}X_2^{\nu_2}\ \ldots\ X_s^{\nu_s}=K(p,\ T) \tag{3.189}$$

ne dépend que de la température et de la pression *sans dépendre de la concentration*. La quantité

$$K=K(p,\ T)=\exp\left\{-\frac{\sum \nu_k g_k}{RT}\right\}p^{-\sum \nu_k} \tag{3.189a}$$

est la *constante d'équilibre chimique*.

Illustrons ces résultats par un exemple. Soit un mélange de gaz réagissant d'après l'équation $H_2+I_2=2HI$. En l'écrivant sous

la forme (3.180)

$$H_2 + I_2 - 2HI = 0, \tag{3.190}$$

on trouve

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = -2. \tag{3.191}$$

La condition d'équilibre chimique est de la forme

$$\frac{X_1 X_2}{X_3^2} = K. \tag{3.192}$$

Comme dans ce cas $\sum \nu_k = 0$, K ne dépend que de la température, la pression étant sans effet. Cela a évidemment lieu pour toutes les réactions dans lesquelles le nombre total de molécules ne change pas.

Pour la réaction $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$, on a $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = -2$ et $\sum \nu_k = 1 \neq 0$. La condition d'équilibre s'exprime donc dans ce cas par

$$\frac{X_1^2 X_2}{X_3^2} = p^{-1} \exp\left\{-\frac{\sum \nu_k g_k}{RT}\right\}; \tag{3.193}$$

l'équilibre sera déplacé lorsque la pression variera, à savoir: lorsque la pression augmente, la quantité de la vapeur d'eau non dissociée doit augmenter.

Certaines des relations ci-dessus se laissent aisément établir sur la base de considérations de la cinétique moléculaire.

Examinons une réaction telle que $I_2 + H_2 = 2HI$. Dans la réaction directe, la variation du nombre de molécules HI dans l'unité de temps est égale à $\alpha n_1 n_2$, n_1 et n_2 étant les concentrations de I_2 et H_2. Dans la réaction inverse, la variation du nombre de molécules de HI est égale à βn_3^2, puisque dans ce cas il faut que se produise le choc de deux molécules H_2 et I_2 pour que la réaction directe puisse se produire, et de deux molécules HI pour la réaction inverse. La variation totale du nombre de molécules HI est donc égale à

$$\frac{dn_3}{dt} = \alpha n_1 n_2 - \beta n_3^2. \tag{3.194}$$

A l'équilibre $dn_3/dt = 0$ et par suite $n_1 n_2 / n_3^2 = \beta/\alpha = f\ (T)$, ce qui correspond aux résultats de l'étude thermodynamique.

On doit remarquer que des raisonnements aussi simples, fondés sur la cinétique des réactions, ne sont possibles que lorsqu'on connaît exactement la marche de la réaction, or ce n'est pas toujours le cas. L'approche thermodynamique de l'établissement de l'équilibre chimique ne nécessite, elle, que la connaissance de la réaction globale.

Connaissant les quantités initiales de toutes les substances chimiques participant à la réaction, i.e. n_1^0, n_2^0, . . ., n_s^0 (s étant le nombre de ces substances), ainsi que la valeur de la constante d'équilibre chimique K, on peut calculer les quantités n_1, n_2, . . ., n_s

de toutes les substances à l'équilibre. En intégrant (3.181) on obtient en effet $s-1$ équations

$$\frac{n_1-n_1^0}{\nu_1}=\frac{n_2-n_2^0}{\nu_2}=\ldots=\frac{n_s-n_s^0}{\nu_s},$$

qui avec la condition d'équilibre (3.189) :

$$\frac{n_1^{\nu_1}n_2^{\nu_2}\ldots n_s^{\nu_s}}{\left(\sum n_i\right)^{\sum \nu_i}}=K(p,\ T),$$

donnent s équations pour trouver les s quantités $n_1, n_2, \ldots, n_s$.

Selon (3.189a), la variation de K en fonction de la pression et de la température est de la forme

$$\ln K=-\sum \nu_k \ln p-\frac{1}{RT}\sum g_k\nu_k, \tag{3.195}$$

d'où

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p}=-\frac{\sum \nu_k}{p}, \tag{3.196}$$

relation qui exprime la dépendance des concentrations avec la pression.

D'autre part, on a

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T}=\frac{1}{RT^2}\sum \nu_k\left(g_k-T\frac{\partial g_k}{\partial T}\right). \tag{3.197}$$

Pour mettre en évidence le sens physique de cette équation, il suffit de reprendre l'expression de g_k [cf. (3.176)] :

$$g_k=h_k-T\int\frac{dh_k}{T}=h_k-T\int\frac{\partial h_k/\partial T}{T}\,dT, \tag{3.198}$$

où $h_k=\varepsilon_k+pv_k$ est l'enthalpie massique du k-ième constituant.

On a donc

$$\frac{\partial g_k}{\partial T}=-\int\frac{dh_k}{T},\quad g_k-T\frac{\partial g_k}{\partial T}=h_k. \tag{3.199}$$

D'autre part, la quantité $\sum h_k\nu_k=\Delta H$ définit la variation d'enthalpie résultant de la réaction. Ainsi, l'équation (3.196) se laisse récrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T}=\frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{3.200}$$

Or l'accroissement d'enthalpie ΔH est égal à la quantité de chaleur Q mise en jeu dans la réaction ($Q=\Delta H$, puisque $\Delta p=0$). Par conséquent,

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T}=\frac{Q}{kT^2}. \tag{3.201}$$

Il s'ensuit que plus l'effet thermique de la réaction est grand, plus l'équilibre de la réaction se déplace avec la variation de température.

Dans le cas de la dissociation de HI, l'accroissement d'enthalpie $\Delta H = h_1 + h_2 - 2h_3$, avec $h_1 + h_2 > 2h_3$, ce qui implique que $\Delta H > 0$, et $X_1X_2/X_3^2 = K$ croît avec la température.

Si la réaction s'accompagne d'une libération de chaleur, la constante d'équilibre diminue lorsque la température s'élève. Pour résoudre complètement le problème de l'équilibre chimique, autrement dit pour trouver les quantités n_i de tous les constituants à l'équilibre, il faut connaître la valeur de K. Or, pour cela, il faut connaître la fonction de température figurant dans l'exposant de (3.189a)

$$\sum \nu_k g_k = \sum \nu_k h_k - T \sum \nu_k \int \frac{dh_k}{T} \tag{3.202}$$

(cette quantité ne dépend que de la température, puisque pour les gaz l'enthalpie h_k ne dépend que de la température T). Par conséquent, le problème du calcul de la constante d'équilibre chimique dans les gaz se ramène au calcul de l'expression (3.202).

Pour calculer le premier terme $\sum \nu_k h_k$, il suffit de connaître l'effet thermique de la réaction (quantité de chaleur absorbée pendant la réaction *)). On a vu plus haut que

$$\sum \nu_k h_k = \Delta H = Q,$$

ce qui signifie que cette quantité peut être trouvée dans des mesures calorimétriques effectuées en thermochimie.

La quantité figurant dans le second terme

$$\sum \nu_k \int \frac{dh_k}{T} = \int \frac{d\,\Delta H}{T} = \Delta S$$

est égale à la variation d'entropie ΔS du mélange gazeux accompagnant la réaction (à p = const); on a en effet

$$T\,dS = -V\,dp + dH,$$

et par suite

$$T d\,\Delta S = d\,\Delta H.$$

La quantité ΔS ne peut être directement déduite des données thermochimiques puisqu'elle contient le terme $\sum \nu_k \beta_k$, où β_k sont des constantes figurant dans les entropies des gaz réagissants. Il importe de noter que ce terme figure dans la *variation* d'entropie accompa-

*) On appelle généralement effet thermique d'une réaction non pas la quantité $Q = \Delta H$, mais la quantité $-Q$, ce qui revient à poser que l'effet thermique est positif si la réaction dégage de la chaleur.

gnant la réaction et par conséquent dans la constante d'équilibre. Or il n'en découle nullement qu'une constante arbitraire figurant dans l'entropie du système n'a aucun sens physique. Le problème du calcul de ΔS et de la détermination des constantes des réactions chimiques est le principal objet de la *thermodynamique chimique*. On traite ce problème par les méthodes de la *thermodynamique statistique* en tenant compte de la théorie quantique. Avant que ces méthodes aient été développées, Nernst avança des méthodes somme toute équivalentes pour le calcul des constantes chimiques, qui étaient fondées sur plusieurs propositions découlant des résultats expérimentaux et connues sous le nom de « principe de Nernst ».

Problèmes

1. Démontrer qu'aucun équilibre chimique ne dépend du champ de pesanteur.

Solution. En l'absence de champ de pesanteur

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{a}$$

où μ_i sont les potentiels chimiques des substances réagissantes et ν_i les coefficients stœchiométriques. On déduit la condition d'équilibre dans un champ de pesanteur en remplaçant dans (a) μ_i par $\mu_i + M_i\Pi$, M_i étant les masses molaires et Π le potentiel de l'unité de masse dans le champ de pesanteur:

$$\sum_i \nu_i (\mu_i + M_i\Pi) = 0.$$

Or, comme la masse se conserve dans les réactions, on a $\sum_i \nu_i M_i = 0$, et on retombe sur l'équation (a) qui caractérise complètement l'équilibre chimique.

2. Dans quelle proportion (d'après le nombre de moles, i.e. le volume) faut-il mélanger l'azote et l'hydrogène pour obtenir à toutes températures T et pressions p données un rendement relatif maximal (d'équilibre) d'ammoniac? On posera que les gaz sont parfaits.

Solution. En introduisant les pressions partielles p_i, on écrira la loi d'action de masse pour la réaction $(1/2)\ N_2 + (3/2)\ H_2 = NH_3$ sous la forme

$$(p_{N_2})^{1/2} (p_{H_2})^{3/2} (p_{NH_3})^{-1} = K(P, T). \tag{a}$$

En notant x la concentration molaire relative de NH_3 à (l'équilibre) et r le rapport des concentrations d'équilibre de H_2 et N_2, i.e. en posant

$$p_{NH_3} = Px, \quad p_{H_2}/p_{N_2} = r,$$

et en remarquant que $p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3} = P$, on écrira (a) sous la forme

$$\frac{(1-x)^2}{(1+r)^2} \frac{r^{3/2}}{x} = \frac{1}{P} K(P, T).$$

Lorsque P et T ont des valeurs données, cette relation définit la fonction $x(r)$. On déduit de la condition d'extrémum $dx/dr = 0$ de cette fonction que x_{max} correspond à $r = 3$. Comme les gaz réagissent aussi dans le rapport 1 : 3, il est évident que cette proportion doit être également choisie pour le mélange initial.

3. Dans les atmosphères stellaires, les vapeurs de métaux subissent une intense ionisation thermique. En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre des gaz électronique, ionique et atomique (neutre) dans les processus d'ionisation — recombinaison, déterminer la dépendance du degré d'ionisation simple α avec la température et la pression totale.

Solution. En introduisant le symbole A de l'élément et les coefficients stœchiométriques ν_i, on a

$$A \leftrightarrow e + A^+ \text{ (e — électron, } A^+ \text{ — ion)},$$

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = -1, \quad \sum_1^3 \nu_i = -1.$$

En notant N le nombre total d'atomes initialement neutres, en introduisant le degré d'ionisation α et les concentrations molaires x_1, x_2, x_3, on trouve les nombres de substances réagissantes à l'équilibre

$$n_e = \alpha N, \quad n_{A^+} = \alpha N, \quad n_A = (1-\alpha) N, \quad \sum_{k=1}^{3} n_k = (1+\alpha) N,$$

$$x_1 = (1-\alpha)/(1+\alpha), \quad x_2 = x_3 = \alpha/(1+\alpha).$$

La loi d'action de masse est de la forme

$$x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3} = K(p, T), \tag{a}$$

où p est la somme des pressions partielles des gaz ionique, atomique et électronique. La constante d'équilibre K est donnée par la formule

$$\ln K(p, T) = -\sum_k \nu_k \ln p + \frac{\Delta H}{RT} - \frac{1}{R} \int^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \text{const}. \tag{b}$$

Ici $\Delta H \approx W$ est l'effet thermique de la réaction (dans notre cas il est égal à l'énergie d'ionisation rapportée à 1 mole),

$$\Delta C_p = -\sum_k \nu_k C_{pk} = -(5R/2) \sum_k \nu_k = 5R/2$$

(on sait que la capacité calorifique C_p d'un gaz parfait monoatomique est égale à $5R/2$). En portant (b) dans l'équation d'équilibre (a), il vient

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p = C_1 T^{5/2} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right).$$

4. Démontrer que l'équilibre chimique dans les gaz est toujours thermodynamiquement stable.

Solution. Le critère de stabilité est le signe positif de la seconde différentielle du potentiel thermodynamique (§ 33):

$$(d^2\Phi)_{p,\,T} = d\alpha^2 \sum_{i,\,k} \nu_i \nu_k \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i\, \partial n_k}.$$

Pour trouver les dérivées secondes $\partial^2\Phi/\partial n_i\, \partial n_k$, on doit différentier (3.184) par rapport aux n_i:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i\, \partial n_k} = RT \left\{ \frac{\delta_{ik}}{n_i} - \frac{1}{n} \right\}$$

(où $\delta_{ik} = 1$ lorsque $i = k$, et $\delta_{ik} = 0$ lorsque $i \neq k$). En utilisant cette valeur de $\partial^2\Phi/\partial n_i\, \partial n_k$ et en remarquant que $\sum X_i = 1$, on trouve

$$(d^2\Phi)_{p,\,T} = \frac{RT\, d\alpha^2}{n} \left\{ \sum_i \frac{\nu_i^2}{X_i} - \left(\sum \nu_k \right)^2 \right\} =$$

$$= \frac{RT\, d\alpha^2}{n} \sum \left(\frac{\nu_i}{\sqrt{X}} - \sqrt{X_i} \sum \nu_k \right)^2 \geqslant 0.$$

On constate que $d^2\Phi$ est sûrement positif ; en effet, $d^2\Phi$ ne s'annule que lorsqu'on a pour tous les i

$$X_i = \nu_i \left\{ \sum_k \nu_k \right\}^{-1},$$

ce qui est impossible puisque toutes les concentrations X_i sont positives et un au moins des ν_i est nécessairement négatif, de sorte qu'une partie des X_i est également négative.

DEUXIÈME PARTIE

PHYSIQUE STATISTIQUE

INTRODUCTION

On commencera par esquisser le contenu de la physique statistique qui est la partie de la physique théorique que l'on appelle aussi théorie cinétique de la matière ou mécanique statistique.

On peut diviser la physique statistique en *thermodynamique statistique*, qui a pour objet l'étude des systèmes physiques à l'état d'équilibre thermodynamique, et en *cinétique statistique* qui s'occupe de la théorie des processus évoluant dans ces systèmes physiques. En physique statistique, on introduit explicitement la structure moléculaire des systèmes et c'est ce qui la distingue essentiellement de la thermodynamique et de la théorie phénoménologique des processus.

En ce qui concerne les méthodes d'étude, la physique statistique utilise largement la « méthode statistique », i.e. l'appareil mathématique de la théorie des probabilités, ainsi que les conceptions physiques liées à la notion de probabilité. C'est ce qui justifie la dénomination « physique statistique ».

On peut caractériser les problèmes que traite la thermodynamique statistique (statistique thermodynamique) de la façon suivante. Partant de certaines conceptions concernant la structure et le mécanisme du système, par exemple d'un gaz, d'un cristal ou d'un rayonnement, il s'agit de déterminer les valeurs des différentes grandeurs physiques correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique dans des conditions extérieures données (température, volume, etc.). Les grandeurs caractérisant l'équilibre thermodynamique sont considérées comme des valeurs moyennes de certaines fonctions des coordonnées et des impulsions du système étudié. Les égalités thermodynamiques subsistent en tant qu'égalités exactes, mais ne concernent que ces valeurs moyennes. Cela permet d'introduire dans la théorie statistique toutes les grandeurs thermodynamiques: température, entropie, énergie libre, etc.

Il s'ensuit que la thermodynamique statistique s'occupe des mêmes questions que la thermodynamique formelle (ou phénoménologique), cette dernière se passant d'introduire explicitement les conceptions moléculaires, est obligée d'utiliser, outre ses principes de base, différents résultats expérimentaux tels que la forme des équations d'état des corps. La thermodynamique formelle ne pourrait arriver à aucun résultat si elle n'utilisait ces données empiriques. En physique statistique, on adopte dès le début un certain modèle du corps considéré et on en déduit son équation d'état et toutes les autres propriétés. Il est cependant impossible de délimiter nettement les deux approches — l'approche phénoménologique et l'approche statistique. Ce clivage traditionnel résulte de l'histoire du développement de cette branche de la physique.

La théorie statistique ne modifia pas la formulation mathématique des principales équations de la thermodynamique mais étendit grandement leur interprétation. Ce qui importe surtout est que ces équations ne concernent que les valeurs moyennes. Dès lors les écarts ou fluctuations par rapport à ces valeurs moyennes correspondant à l'équilibre thermodynamique deviennent possibles. L'existence des fluctuations découle tout naturellement des conceptions les plus simples de la cinétique moléculaire. Différents phénomènes, telle la diffusion de la lumière par les corps transparents, sont liés aux fluctuations. La thermodynamique statistique fournit l'explication théorique des phénomènes de ce type.

Une étape importante du développement de la physique statistique fut l'introduction des conceptions quantiques. Bien que la physique statistique classique, qui se rattache à la mécanique classique, ait réussi à résoudre de nombreux problèmes et conserve toute sa valeur dans l'étude des problèmes liés, par exemple, à la théorie des fluctuations, la physique classique conduit à des difficultés insurmontables, notamment dans les questions concernant la capacité calorifique des corps. Ces problèmes ne peuvent être résolus que par la *statistique quantique*.

Actuellement, on voit bien que pour étudier le mouvement des électrons et des atomes, on doit faire appel à la mécanique quantique. Les lois de la mécanique classique sont des lois approchées qui ne sont valables que pour des corps ayant une masse assez importante. Il serait donc naturel d'exposer la physique statistique en se fondant, dès le début, sur les lois quantiques et par suite d'étudier la statistique quantique en considérant la statistique classique comme un cas limite qui ne serait approximativement exact que dans des conditions déterminées.

La statistique classique ne fournit des résultats corrects que dans le cas d'un choix heureux du modèle du système, ce choix ne pouvant souvent être justifié qu'après recours aux conceptions quantiques (par exemple, le modèle des molécules gazeuses biatomiques sous

forme de deux points matériels rigidement liés l'un à l'autre, cf. § 38). En outre, la statistique classique ne s'applique que si la température est suffisamment élevée.

Néanmoins, dans ce livre, on commencera par exposer la statistique classique afin de bien poser le problème. Il nous semble, en effet, qu'en procédant ainsi, on arrive à mieux poser et à mieux suivre le développement du problème général de la théorie statistique, qui est commun à la statistique classique et à la statistique quantique.

La cinétique statistique s'occupe de la théorie des processus évoluant dans les corps. Ici aussi, à la différence de la cinétique phénoménologique (par exemple hydro et aérodynamique, théorie formelle de la conductibilité thermique, etc.), on fait explicitement appel à la structure moléculaire des systèmes physiques considérés. A titre d'exemples de problèmes ainsi traités, on pourrait citer différentes questions de la théorie cinétique des gaz, notamment la théorie des processus de diffusion, de conductibilité thermique et de la viscosité des gaz. On arrive alors à justifier les lois empiriques connues de ces processus et à établir aussi la dépendance des constantes figurant dans ces lois avec l'état du gaz et les propriétés de ses molécules.

Les questions relatives à la cinétique ne sont jamais traitées comme des problèmes de la mécanique d'un ensemble de molécules. Actuellement, on arrive à définir dans ce domaine une méthode générale qui consiste en ce qu'on introduit la probabilité de l'état du système dont l'état initial est déterminé, ce qui revient à définir une probabilité de transition ; cette approche est valable en théorie classique et en théorie quantique. Ces probabilités de transition satisfont à certaines équations reflétant les particularités du processus considéré, ce qui permet de tenir compte des fluctuations. C'est dire que les lois de la cinétique phénoménologique concernent certaines valeurs moyennes.

Dans ce livre, ne seront traités que certains problèmes de la cinétique statistique (ch. 6) et ne seront exposées que certaines méthodes générales appliquées aux problèmes de la thermodynamique statistique.

CHAPITRE PREMIER

QUELQUES THÉORÈMES DE LA MÉCANIQUE ET SIGNIFICATION DE LA NOTION DE PROBABILITÉ

§ 1. Les équations de Hamilton. Espace des phases

En se référant au cours de mécanique, on sait que les équations différentielles décrivant le mouvement de n'importe quel système mécanique conservatif peuvent être écrites sous la *forme de Hamilton*:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad k = 1, 2, \ldots, n. \tag{1.1}$$

Ici q_k, p_k sont les coordonnées et les impulsions généralisées, et

$$H(q, p) = H(q_1, q_2, \ldots, q_n; p_1, p_2, \ldots, p_n)$$

est la *fonction de Hamilton* du système. Cette fonction est égale à l'énergie totale du système exprimée en fonction des coordonnées et des impulsions. La forme de cette fonction dépend du système considéré. La fonction de Hamilton H est liée à la *fonction de Lagrange* L par la relation

$$H = \sum_{k=1}^{n} p_k \dot{q}_k - L,$$

où n dénote le nombre de *degrés de liberté* du système.

Si le mouvement est rapporté à un référentiel d'inertie et s'il n'y a pas de champ magnétique, ce qui suppose la possibilité d'utiliser les lois de la mécanique non relativiste (dans ce qui suit on n'aura affaire qu'à ce cas simple), la fonction de Hamilton est égale à la somme de l'énergie cinétique k et de l'énergie potentielle U:

$$H = K(q, p) + U(q).$$

Les intégrales de mouvement, i.e. les solutions du système d'équations différentielles (1.1), peuvent être représentées sous la forme suivante:

$$p_k = \varphi_k(q_l^0, p_l^0, t), \quad q_k = \psi_k(q_l^0, p_l^0, t), \tag{1.2}$$
$$k, l = 1, 2, \ldots, n,$$

où q_l^0, p_l^0 sont les valeurs initiales des coordonnées et des impulsions. Les fonctions φ_k et ψ_k sont des fonctions continues et univoques des arguments q_l^0, p_l^0. On peut écrire les intégrales de mouvement sous

une autre forme encore. En divisant les autres $2n - 1$ équations (1.1) par l'équation $\dot{p}_1 = -\partial H/\partial q_1$, on obtient

$$\frac{dq_1}{dp_1} = -\frac{\partial H/\partial p_1}{\partial H/\partial q_1}, \ \ldots, \ \frac{dp_n}{dp_1} = \frac{\partial H/\partial q_n}{\partial H/\partial q_1}. \tag{1.3}$$

Si la fonction de Hamilton ne dépend pas du temps, ce système ne contient pas t. Ce système possède $2n - 1$ intégrales dont l'*intégrale d'énergie*

$$\Phi_1(q, p) \equiv H(q, p) = \alpha_1 = E \tag{1.4}$$

et $2n - 2$ autres intégrales:

$$\begin{aligned} &\Phi_2(q, p) = \alpha_2, \ \ldots, \ \Phi_n(q, p) = \alpha_n, \\ &\Psi_2(q, p) = \beta_2, \ \ldots, \ \Psi_n(q, p) = \beta_n, \end{aligned} \tag{1.5}$$

où $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$; $\beta_2, \ldots, \beta_n$ sont des constantes d'intégration. La dernière de ces intégrales s'obtient en résolvant, par exemple, l'équation

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_1} \tag{1.6}$$

et en utilisant (1.4) et (1.5). Cette intégrale est de la forme

$$\Psi_1(q, p) = t + \beta_1. \tag{1.7}$$

En effet, en ajoutant n'importe quelle constante à t, on ne modifie pas les équations différentielles puisque celles-ci ne contiennent t que sous le signe de différentielle.

Pour un système à un degré de liberté, toutes les propriétés des solutions des équations de mouvement peuvent être aisément interprétées à l'aide de graphes tracés dans un plan. Examinons, par exemple, le mouvement d'un oscillateur harmonique linéaire. La fonction de Hamilton [12] (dans le cas où la masse est égale à l'unité) est de la forme:

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2). \tag{1.8}$$

Les équations de Hamilton

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\omega^2 q$$

ont des intégrales qui se laissent mettre sous la forme

$$q = q^0 \cos \omega t + \frac{p_0}{\omega} \sin \omega t, \quad p = -\omega q^0 \sin \omega t + p^0 \cos \omega t \tag{1.9}$$

ou encore sous la forme de l'intégrale d'énergie

$$2H = p^2 + \omega^2 q^2 = 2E \tag{1.10}$$

et d'une relation exprimant la dépendance de p et q avec le temps:

$$\frac{1}{\omega} \arccos \frac{\omega q}{\sqrt{p^2 + \omega^2 q^2}} = t + \beta. \tag{1.11}$$

On peut représenter l'état de l'oscillateur à l'aide d'un point figuratif dans le « plan de phase » q, p. Au mouvement du système correspond le déplacement du point de phase figuratif le long d'une « ligne de phase » définie dans le cas considéré par l'équation de l'énergie. Ces courbes d'égales énergies se présentent sous forme d'un système d'ellipses semblables. La seconde intégrale (1.11) caractérise la vitesse du mouvement du point de phase le long de cette courbe.

Dans le cas de systèmes à plusieurs degrés de liberté, on utilise une terminologie géométrique analogue. Si on considère les quantités q_k et p_k comme des coordonnées rectangulaires dans un espace à $2n$ dimensions, l'état (ou « phase ») du système sera représenté par un point (« point de phase » ou point représentatif) dans cet « espace des phases » à $2n$ dimensions. Si le système étudié est une molécule séparée, cet espace est dénommé espace μ et si le système est constitué par un ensemble de particules (un gaz ou tout autre corps pris en entier), l'espace est appelé espace Γ. Au cours du temps, le point représentatif se déplace dans l'espace des phases suivant une courbe dite « trajectoire de phase ». Cette courbe résulte de l'intersection de $2n - 1$ « surfaces » définies par (1.4) et (1.5). De ce fait cette courbe se situe dans tous les cas sur une « surface d'énergie ».

La dernière intégrale (1.7) caractérise le déplacement du point représentatif dans le temps. On peut considérer les dérivées $\dot{q}_k$ et $\dot{p}_k$ comme des composantes du vecteur « vitesse de phase » à $2n$ dimensions, i.e. de la vitesse du mouvement du point représentatif sur la trajectoire de phase. Notons qu'en raison de l'univocité des solutions des équations de mouvement, deux trajectoires de phase différentes ne peuvent se couper. (En effet, si elles se coupaient en prenant le point d'intersection pour position initiale du point représentatif, l'état initial du système déterminerait le mouvement ultérieur de façon non univoque.)

Si on considère non plus un seul système mais un ensemble de systèmes, l'état sera déterminé par tout un ensemble de points de phase, et le mouvement par un ensemble de trajectoires de phase. Pour faire image, on pourrait comparer nos points de phase à un ensemble de particules en suspension dans un liquide (ou à la limite, dans le cas de leur distribution continue, à un colorant additionné au liquide) et se déplaçant avec le liquide. On devra considérer alors que le flux du liquide est stationnaire puisque, conformément à l'équation de Hamilton (H indépendant de t), en un point donné la vitesse de phase ne dépend pas du temps.

Comme en physique statistique la notion de surface d'énergie joue un rôle essentiel, il est utile de donner encore quelques exemples de surfaces d'énergie dans des cas particulièrement simples.

Soit un système à plusieurs degrés de liberté exécutant de petites oscillations autour de la position d'équilibre. D'après la mécanique,

on peut alors toujours trouver les coordonnées « normales » du système. En utilisant ces coordonnées, la fonction de Hamilton se présente sous la forme:

$$H=\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}(p_k^2+\omega_k^2 q_k^2), \tag{1.12}$$

où les ω_k sont les fréquences propres du système. L'équation de l'énergie est de la forme

$$\sum_{k=1}^{n}(p_k^2+\omega_k^2 q_k^2)=2E \tag{1.13}$$

et représente un ellipsoïde à $2n$ dimensions de demi-axes

$$a_k=\sqrt{2E}, \quad b_k=\sqrt{2E}/\omega_k. \tag{1.14}$$

En qualité de modèle d'un gaz monoatomique parfait, on utilisera la conception de points matériels sans interactions mutuelles (on examinera plus loin dans quelle mesure cette conception est utilisable). Mais comme on envisage un gaz contenu dans un récipient (de forme rectangulaire, pour simplifier) dont les parois ont pour coordonnées a, a^*, b, b^*, c, c^*, on doit tenir compte des interactions des particules avec les parois.

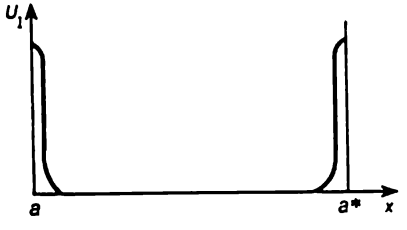


Fig. 1

On ne s'attachera pas à détailler la forme de ces interactions, car la seule chose qui compte pour nous est que l'énergie potentielle d'interaction croît fortement au voisinage des parois (elle est nulle loin des parois) où se manifestent de très grandes forces de répulsion sous l'action desquelles les particules animées de toutes vitesses rebondissent. La variation correspondante de l'énergie potentielle U_I d'une seule particule en fonction de la coordonnée x est illustrée par la figure 1.

En conséquence, on peut écrire la fonction de Hamilton sous la forme suivante:

$$H=\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}(p_{ix}^2+p_{iy}^2+p_{iz}^2)+\sum_{i=1}^{N}\{U_{\mathrm{I}}(x_i)+U_{\mathrm{II}}(y_i)+U_{\mathrm{III}}(z_i)\}, \tag{1.15}$$

où les fonctions U_{I}, U_{II}, U_{III} sont de la forme indiquée plus haut et N est le nombre de particules du gaz, de sorte que $n = 3N$.

La trace de l'intersection de la surface d'énergie par l'espace des impulsions à n dimensions (toutes les coordonnées étant constantes) est définie par l'équation

$$\sum_{i=1}^{N} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) = \text{const}, \tag{1.16}$$

qui représente une sphère à $3N$ dimensions. La trace de la surface d'énergie sur une surface à deux dimensions x, p_x est définie par

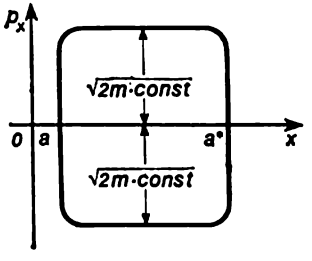


Fig. 2

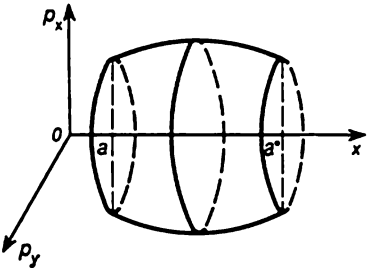


Fig. 3

l'équation

$$\frac{1}{2m} p_x^2 + U_{\mathrm{I}}(x) = \text{const}. \tag{1.17}$$

En tenant compte de ce qui a été dit au sujet de la fonction U^{I}, on conçoit fort bien que cette trace a l'allure représentée sur la figure 2.

Dans l'espace p_x, p_y, x, la trace est définie par l'équation

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + U_{\mathrm{I}}(x) = \text{const}. \tag{1.18}$$

Elle est représentée sur la figure 3 et a la forme d'un tonneau. On dira donc que dans ce cas la surface d'énergie se présente sous la forme d'un tonneau.

§ 2. Théorème de Liouville

Lorsqu'on considère le mouvement de systèmes vérifiant les équations de la mécanique écrites sous la forme de Hamilton et si on décrit leur état à l'aide des variables q_k et p_k canoniquement conjuguées, on se trouve dans le cas satisfaisant au *théorème de Liouville*.

Donnons d'abord l'énoncé de ce théorème pour le cas simple d'un système à un seul degré de liberté — l'oscillateur linéaire. Soit à l'instant $t = 0$ un élément de surface du plan de phase rempli de points représentatifs d'un ensemble (continu) de systèmes. Mis

en mouvement, cet élément de surface se déplacera et se déformera évidemment, mais son aire demeurera inchangée.

En effet, les coordonnées des points de phase de cet élément de surface se transforment lors du déplacement de q^0, p^0 en q, p, conformément à l'équation (1.9). Cette transformation peut être représentée par un ensemble de trois transformations:

1) passage de q^0, p^0 à x, y:

$$x = q^0, \quad y = p^0/\omega, \tag{2.1}$$

ce qui signifie que toutes les figures dans le plan sont allongées de ω fois suivant la direction de l'axe des ordonnées;

2) passage de x, y à x', y' par rotation d'un angle $\varphi = \omega t$:

$$x' = x \cos \varphi + y \sin \varphi, \quad y' = -x \sin \varphi + y \cos \varphi; \tag{2.2}$$

3) passage de x', y' à q, p à l'aide d'une contraction de ω fois suivant la direction de l'axe des ordonnées:

$$q = x', \quad p = \omega y'. \tag{2.3}$$

Lors de la rotation 2) l'aire ne change pas, tandis que lors de la contraction 3) et de la dilatation 1) les variations d'aire se compensent mutuellement. Ainsi la valeur de l'aire ne change pas, quoique la forme de l'élément de surface change [13].

Examinons maintenant le théorème de Liouville dans le cas général. Ce théorème s'énonce comme suit:

La valeur d'un volume à 2n dimensions, occupé à un instant donné par un ensemble continu de points de phase, ne change pas lorsque ces points sont en mouvement.

Posons qu'à l'instant $t = 0$ les points de phase remplissent de façon continue une région $\mathcal{G}_0$ de l'espace des phases. Le volume de phase G_0 de cette région est égal à l'intégrale de l'élément de l'espace des phases étendue à cette région:

$$G_0 = \iint\limits_{\mathcal{G}_0} dq^0\, dp^0, \tag{2.4}$$

avec $dq^0\, dp^0 = dq_1^0 \ldots dp_n^0$.

Les points de phase de l'ensemble de systèmes considéré étant en mouvement, leurs coordonnées et leurs impulsions varient au cours du temps. A l'instant t, les points représentatifs se trouveront rassemblés dans une région $\mathcal{G}_t$ qui se déduit de $\mathcal{G}_0$ en remplaçant chacun des points (q^0, p^0) par (q, p), conformément aux intégrales des équations de mouvement (1.2). Le volume de la région $\mathcal{G}_t$ est

$$G_t = \iint\limits_{\mathcal{G}_t} dq\, dp. \tag{2.5}$$

Le théorème de Liouville affirme que $G_t = G_0$. Avant d'en donner la preuve, notons qu'on a indiqué plus haut qu'il était possible d'assimiler le mouvement des points de phase au mouvement de particules en suspension dans un liquide ou encore (dans le cas d'une distribution continue) au mouvement d'un colorant (en l'absence de diffusion) mélangé au liquide. De ce point de vue, le mouvement envisagé par le théorème de Liouville pourrait être considéré comme se produisant dans un liquide *incompressible*. Cette assertion est correcte pour la raison que lors du mouvement la valeur de G_t (on suppose que ce volume est coloré) ne change pas.

On sait que les composantes des vitesses d'un liquide incompressible vérifient l'équation

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}}{\partial z} = 0. \tag{2.6}$$

Cette condition est nécessaire et suffisante pour que le volume d'une masse donnée de liquide ne change pas lors de son déplacement. En vertu des équations de Hamilton, les composantes de la vitesse des points de phase $(\dot{q}_k, \dot{p}_k)$ satisfont à la condition

$$\sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_{k=1}^{n} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \right) + \frac{\partial}{\partial p_k} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_k} \right) \right\} = 0. \tag{2.7}$$

Afin que l'analogie des formes de ces équations soit complète, il convient d'utiliser la même notation des coordonnées des points de phase. En posant

$$q_k = X_k \quad p_k = X_{n+k}, \tag{2.8}$$

l'équation (2.7) peut être récrite sous la forme

$$\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_k}{\partial X_k} = 0, \tag{2.9}$$

qui est en tous points analogue à (2.6) et correspond à la nullité de la *divergence à 2n dimensions* de la vitesse de phase. Cette condition s'interprète de la même façon que la valeur nulle de la divergence de la vitesse dans un espace à trois dimensions. Elle affirme que le nombre de « points de phase » pénétrant dans tout volume de phase fixé est égal au nombre de points de phase qui en sortent, ce qui correspond à la condition d'incompressibilité du « liquide de phase ».

Démontrons maintenant que dans un espace multidimensionnel la condition (2.9) exprime, à l'instar de la condition (2.6) dans un espace tridimensionnel, la propriété d'incompressibilité ; on démontrera ainsi le théorème de Liouville.

En utilisant les nouvelles notations, on a

$$G_0 = \iint\limits_{\mathcal{G}_0} dX_1^0 \ldots dX_{2n}^0, \qquad G_t = \iint\limits_{\mathcal{G}_t} dX_1 \ldots dX_{2n}. \tag{2.10}$$

Afin de comparer aisément les valeurs de G_0 et G_t, il convient de transformer les intégrales de façon qu'elles soient étendues à une même région d'intégration. Comme indiqué, on remplacera dans G_t, à l'aide de (1.2), l'intégration sur les coordonnées et les impulsions à l'instant t par une intégration sur leurs valeurs à l'instant 0. On obtient ainsi

$$G_t = \iint\limits_{\mathcal{G}_0} \left| \frac{\partial (X_1, \ldots, X_{2n})}{\partial (X_1^0, \ldots, X_{2n}^0)} \right| dX_1^0 \ldots dX_{2n}^0. \tag{2.11}$$

On voit que tout dépend de la valeur du déterminant fonctionnel

$$D(t) = \frac{\partial (X_1, \ldots, X_{2n})}{\partial (X_1^0, \ldots, X_{2n}^0)}. \tag{2.12}$$

Démontrons qu'en vertu de (1.1), i.e. en vertu des équations de Hamilton, $D(t) = 1$. S'il en est bien ainsi, $G_t = G_0$ et le théorème de Liouville s'en trouvera démontré.

Avec les nouvelles notations, les intégrales de mouvement (1.2) peuvent être écrites comme suit:

$$X_k = f_k (X_1^0, \ldots, X_{2n}^0, t). \tag{2.13}$$

Le déterminant $D(t) = \operatorname{Det}(a_{ik})$ est un déterminant d'ordre $2n$, avec $a_{ik} = \partial X_i / \partial X_k^0$; $i, k = 1, \ldots, 2n$.

Démontrons d'abord que le déterminant $D(t)$ ne dépend pas du temps. Différentions par rapport à t en appliquant les règles connues:

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,\, k=1}^{2n} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt}. \tag{2.14}$$

Le symbole d/dt désigne en fait une dérivée partielle pour X_k^0 constants, de sorte que, par exemple, $dX_k/dt = \dot{X}_k$. On sait que

$$\frac{\partial D}{\partial a_{ik}} = D_{ik}, \tag{2.15}$$

où D_{ik} est le mineur du déterminant D:

$$\frac{da_{ik}}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\partial X_i}{\partial X_k^0} = \frac{\partial^2 X_i}{\partial X_k^0 \, \partial t} = \sum_{l=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l} \frac{\partial X_l}{\partial X_k^0} = \sum_{l=1}^{2n} a_{lk} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l}. \tag{2.16}$$

En portant ces résultats dans (2.14), il vient

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,\, k,\, l=1}^{2n} D_{ik} a_{lk} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l}. \tag{2.17}$$

Or, en vertu des propriétés des mineurs.

$$\sum_{k=1}^{2n} D_{ik}a_{lk} = \begin{cases} D, & i=l, \\ 0, & i \neq l, \end{cases} \tag{2.18}$$

et il ne subsiste dans (2.17) que les termes avec $i = l$, et par suite

$$\frac{dD}{dt} = D \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i}. \tag{2.19}$$

Or, d'après (2.9), le second membre est égal à zéro

$$\frac{dD}{dt} = 0 \tag{2.20}$$

et donc D ne dépend pas de t. Pour trouver D il suffit de déterminer sa valeur pour $t = 0$. Dans ce cas, les éléments du déterminant sont égaux à

$$a_{ik}^0 = \frac{\partial X_i^0}{\partial X_k^0} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k, \end{cases}$$

et par conséquent $D(0) = 1$. Il s'ensuit que pour n'importe quel t on aura $D(t) = 1$. Le théorème de Liouville est ainsi démontré.

Donnons encore un exemple simple. Considérons le choc élastique de deux billes se déplaçant suivant une droite (qu'elles ne peuvent pas quitter). Désignons par m et M les masses des deux billes, par p^0 et P^0 leurs impulsions avant choc et par p et P leurs impulsions après choc. Elles sont liées par la relation

$$p^0 + P^0 = p + P \tag{2.21}$$

qui exprime la loi de la conservation de l'impulsion totale et par la relation

$$\frac{p^{02}}{m} + \frac{P^{02}}{M} = \frac{p^2}{m} + \frac{P^2}{M} \tag{2.21a}$$

qui exprime la loi de la conservation de l'énergie. Selon la mécanique, il s'ensuit que p et P sont liés à p^0 et P^0 par des relations linéaires homogènes.

Considérons deux instants: l'instant qui précède le choc et l'instant qui suit immédiatement le choc. A ces instants les coordonnées seront égales à $q^0 = q$, $Q^0 = Q$, de sorte que dans l'expression du volume de phase

$$\int\int\int\int dq\, dQ\, dp\, dP$$

on a l'égalité

$$\int\int dq\, dQ = \int\int dq^0\, dQ^0.$$

Il ne reste qu'à démontrer que

$$\int\int dp\,dP = \int\int dp^0\,dP^0. \tag{2.22}$$

On peut considérer les impulsions p et P comme les coordonnées rectangulaires d'un point dans un plan. En posant $p^0 = \sqrt{m}\,x^0$, $P^0 = \sqrt{M}\,y^0$, $p = \sqrt{m}\,x$, $P = \sqrt{M}\,y$, le passage de p^0 et P^0 à p et P peut être conçu comme résultat des transformations suivantes:

1) Transformation de p^0 et P^0 à x^0 et y^0:

$$p^0 = \sqrt{m}\,x^0, \quad P^0 = \sqrt{M}\,y^0. \tag{2.23}$$

C'est un changement d'échelle (contraction de n'importe quelle figure) de $\sqrt{m}$ fois suivant l'axe d'abscisses et de $\sqrt{M}$ fois suivant l'axe d'ordonnées.

2) Transformation de x^0, y^0 à x, y. D'après (2.21) et (2.21a), cette transformation conduit au résultat suivant:

$$x^{02} + y^{02} = x^2 + y^2, \quad \sqrt{m}\,x^0 + \sqrt{M}\,y^0 = \sqrt{m}\,x + \sqrt{M}\,y. \tag{2.24}$$

La première de ces relations montre que cette transformation linéaire est orthogonale (qui est telle qu'en vertu de la seconde relation, les familles de droites $\sqrt{m}\,x^0 + \sqrt{M}\,y^0 = \text{const}$ se transforment en elles-mêmes, ce qui signifie qu'il s'agit d'une transformation de réflexion par rapport à une droite perpendiculaire aux lignes de cette même famille).

3) Transformation de x, y à p, P:

$$x = p/\sqrt{m}, \quad y = P/\sqrt{M}. \tag{2.25}$$

C'est là une dilatation de n'importe quelle figure de $\sqrt{m}$ fois suivant l'axe d'abscisses et de $\sqrt{M}$ fois suivant l'axe d'ordonnées.

L'aire de n'importe quelle figure située dans le plan des impulsions ne change pas à la suite de la transformation 2) du fait de son orthogonalité. Dans la transformation 1) les aires changent évidemment de $1/\sqrt{mM}$ fois et dans la transformation 3) de $\sqrt{mM}$ fois. Par conséquent, à la suite de toutes ces transformations, l'aire de n'importe quelle figure reste inchangée, conformément au théorème de Liouville.

Le théorème de Liouville simplifie grandement toute une série de conséquences que l'on peut tirer de la théorie statistique. C'est pour cela qu'on utilise, en physique statistique, presque toujours des variables q et p *canoniquement conjuguées*, puisque c'est avec ces variables que le théorème de Liouville se laisse exprimer dans la forme qui en a été donnée.

Notons encore que la valeur du volume de phase est un *invariant* par rapport à la transformation des coordonnées (ainsi que par rap-

port à une transformation correspondante des impulsions). On ne le démontrera pas *), mais on notera que cette proposition a été déjà démontrée en fait au cours de la démonstration du théorème de Liouville. On sait en effet **) que toute transformation canonique de q et p peut être représentée par un ensemble de transformations infinitésimales vérifiant des équations du type de celles de Hamilton, t jouant le rôle de paramètre de transformation (par exemple celui d'angle de rotation des axes de coordonnées). Selon le théorème de Liouville, lors des transformations exactement de même type que celles de q et p, le volume de phase ne change pas lorsque le système se déplace [14].

§ 3. Notion de probabilité ; approche formelle et approche physique

La physique statistique utilise largement les idées, la méthode et l'appareil mathématique de la *théorie des probabilités*. Il est donc nécessaire d'exposer les principales propositions de cette théorie et d'en dégager la signification afin de pouvoir les appliquer à bon escient dans les problèmes que traite la physique statistique.

Comme toute autre théorie mathématique, la théorie mathématique actuelle des probabilités se fonde sur certaines définitions et axiomes concernant la notion de probabilité. Connaissant les probabilités de certains « événements » (on désigne par événement l'ensemble des valeurs d'une ou de plusieurs variables dites « grandeurs aléatoires »), la mise en œuvre de la théorie permet de calculer les probabilités d'autres événements.

On entend par *probabilités des événements* les nombres positifs jouissant de propriétés que l'on indique ci-après en considérant le cas particulier où la grandeur aléatoire prend un nombre fini de valeurs ***).

Supposons que la variable x prend n valeurs: $x_1, x_2, \ldots, x_n$ et que $W(x)$ est une fonction positive de x telle que $\sum_{i=1}^{n} W(x_i) = 1$. La quantité $W(x)$ est appelée probabilité de la valeur de x. Soit $\mathscr{X}$

*) Gibbs J. W., *Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik*, Leipzig, 1905.

**) Whittaker E. T., *A treatise on the analitical dynamics*, Cambridge, 1927.

***) Au sujet des fondements de la théorie mathématique des probabilités voir: Kolmogorov A. N., *Notions fondamentales de la théorie des probabilités*, 2e éd., M., Naouka, 1974 (en russe); Bernstein S. N., *Théorie des probabilités*, 4e éd., M., L., Gostekhizdat, 1946 (en russe); Gnédenko B. V., *Cours de théorie des probabilités*, 5e éd., M., Naouka, 1969 (en russe). Dans notre exposé, on ne recherche ni la généralité ni la rigueur du développement et on ne cherche qu'à faire ressortir les principaux traits de la théorie afin de bien montrer ce qu'il faut entendre par le terme « théorie formelle des probabilités ».

l'ensemble des valeurs $x_{q_1}, x_{q_2}, \ldots, x_{q_s}$. La probabilité de cet ensemble de valeurs est la quantité

$$W(\mathscr{X}) = \sum_{k=1}^{s} W(x_{q_k}). \tag{3.1}$$

Si $\mathscr{X}'$ et $\mathscr{X}''$ sont deux ensembles différents de valeurs (n'ayant pas de points communs, donc « ne se coupant pas »), et si $\mathscr{X}'$ est l'ensemble de valeurs $x_{q_1}, x_{q_2}, \ldots, x_{q_l}$ et $\mathscr{X}''$ l'ensemble de valeurs $x_{q_l+1}, x_{q_l+2}, \ldots, x_{q_s}$, on a évidemment

$$W(\mathscr{X}) = W(\mathscr{X}') + W(\mathscr{X}'')$$

(« théorème d'addition des probabilités »).

Soient deux variables: une variable x pouvant prendre les valeurs $x_1, x_2, \ldots, x_n$ et une variable y pouvant prendre les valeurs $y_1, y_2, \ldots, y_m$. On connaît en outre une fonction positive $W(x, y)$ telle que

$$\sum_{i=1,\ k=1}^{i=n,\ k=m} W(x_i, y_k) = 1.$$

La quantité $W(x, y)$ est alors appelée probabilité des valeurs x, y. On appelle probabilité d'un ensemble de valeurs $\mathscr{C}(x_{q_1}, \ldots, x_{q_l}, y_{p_1}, \ldots, y_{p_s})$ la quantité

$$W(\mathscr{C}) = \sum_{i=1,\ k=1}^{i=l,\ k=s} W(x_{q_i}, y_{p_k}). \tag{3.2}$$

Pour deux ensembles $\mathscr{C}'$ et $\mathscr{C}''$ qui ne se coupent pas et si $\mathscr{C} = \mathscr{C}' + \mathscr{C}''$, on a

$$W(\mathscr{C}) = W(\mathscr{C}') + W(\mathscr{C}''). \tag{3.3}$$

La probabilité de la valeur x est la quantité

$$W_1(x) = \sum_{i=1}^{m} W(x, y_i). \tag{3.4}$$

La *probabilité conditionnelle* de y pour un x donné est définie par

$$W_x(y) = \frac{W(x, y)}{W_1(x)}. \tag{3.5}$$

Dans le cas où $W_x(y)$ ne dépend pas de x, les grandeurs aléatoires x et y sont dites *statistiquement indépendantes* et

$$W(x, y) = W_1(x)\, W_2(y).$$

L'ensemble de ces propositions (ainsi que de leurs généralisations au cas de grandeurs aléatoires pouvant prendre un nombre infini de valeurs discrètes ou de valeurs continues dans un espace à un nombre de dimensions quelconque) et de tous les théorèmes qu'on en

déduit constitue ce que nous appellerons « théorie des probabilités formelle ». Afin que cette théorie puisse être utilisée en physique (ainsi que dans toute autre discipline définie, la biologie par exemple) il faut faire un pas de plus et conférer une signification concrète à la notion de probabilité. Cela tient à ce que dans toutes les applications la notion de probabilité d'un événement est identifiée à la *fréquence relative* d'apparition de cet événement dans différentes conditions. Or, en théorie des probabilités formelle, la signification concrète de la notion de probabilité reste arbitraire. Comme les probabilités n'y sont aucunement liées à la fréquence d'apparition de l'événement, la théorie des probabilités formelle peut être utilisée de telle manière qu'on peut attribuer à la probabilité une signification toute autre que la fréquence d'apparition de l'événement.

Pour trouver une solution à ce problème, on peut suivre deux voies dans les applications de la théorie. Premièrement, on peut définir pour chaque application la signification des différentes notions telles que probabilité, probabilité conditionnelle et indépendance statistique. Ce procédé peut être utilisé en physique statistique pour certaines questions seulement ; aux §§ 8, 9 il est esquissé pour les besoins de la thermodynamique statistique classique.

Cependant on arrive à une solution plus générale et plus fructueuse en suivant l'autre voie ; cette voie, qui a été systématiquement mise en œuvre par Mises, consiste à rattacher, dans le cadre même de la théorie mathématique, la notion de probabilité d'un événement à la fréquence relative de son apparition parmi toute une succession d'événements. Quoique la mise en œuvre de cette idée se heurte à de grandes difficultés mathématiques, celles-ci sont susceptibles d'être surmontées. La notion de base est ici la notion de « collectif ». On appelle collectif une suite infinie de valeurs d'une variable (ou de plusieurs variables) jouissant des deux propriétés suivantes.

1. Posons que parmi les n premiers éléments de la suite $n(x)$ des éléments auxquels correspond la valeur de la variable x il existe une limite

$$W(x) = \lim_{n \to \infty} \frac{n(x)}{n} \tag{3.6}$$

et dans le cas de deux variables, une limite

$$W(x, y) = \lim_{n \to \infty} \frac{n(x, y)}{n}$$

que l'on appelle probabilité de la valeur de x.

2. Quelle que soit la suite partielle de n' éléments appartenant à la suite n, il existe une limite

$$W'(x) = \lim_{n' \to \infty} \frac{n'(x)}{n'}, \tag{3.6a}$$

telle que

$$\frac{W'(x_1)}{W'(x_2)} = \frac{W(x_1)}{W(x_2)}. \tag{3.6b}$$

Cette deuxième propriété peut être appelée *propriété de choix arbitraire* [15]. Dans ce deuxième procédé, la probabilité caractérise toujours un certain « collectif » et à chaque opération concernant les probabilités correspond la construction d'un nouveau collectif selon une loi déterminée. Par exemple, lorsqu'on passe d'un collectif à un autre, qui a pour éléments les ensembles des éléments du premier collectif, on obtient un collectif pour lequel les probabilités sont égales à la somme des probabilités initiales. Si on choisit dans le collectif des valeurs de deux variables x, y la suite des valeurs pour lesquelles x a une valeur donnée, on démontre aisément que cette nouvelle suite sera elle-même un collectif pour lequel la probabilité est égale à la probabilité conditionnelle $W_x(y)$.

Cette approche permet d'établir un lien entre les concepts probabilistes et la fréquence d'apparition, ce qui permet de formuler clairement le problème concernant tous les cas où ces concepts sont utiles. Les concepts probabilistes sont appliqués aux phénomènes qui peuvent être indéfiniment répétés dans des conditions immuables. La suite d'apparition de certains événements dans ces conditions est considérée comme un collectif, ce qui permet d'appliquer la théorie des probabilités à ces problèmes concrets. La notion de probabilité qui est utilisée en mécanique quantique y a cette signification. C'est pour cela que la statistique quantique basée sur la mécanique quantique se fonde inévitablement sur ces mêmes concepts. En théorie statistique des processus, par exemple dans la théorie du mouvement brownien, on utilise la notion de probabilité de transition et celle d'indépendance statistique. Toutes ces notions n'acquièrent une signification physique que si la notion de probabilité est rattachée à une certaine suite d'événements appelée collectif.

§ 4. Ensembles de systèmes

Il a été déjà signalé qu'au lieu d'étudier le mouvement d'un seul système, on pouvait étudier le mouvement d'un ensemble de systèmes indépendants. On se propose d'examiner cette question de plus près.

Soient N systèmes (on admet que le nombre N est infiniment grand). L'état de chaque système est représenté par un point dans l'espace des phases. La part du nombre total des systèmes dont les points de phase sont compris à l'instant t dans l'élément $dX = dX_1\, dX_2 \ldots dX_{2n} = dq_1\, dq_2 \ldots dq_n$ est égale à

$$w(X, t)\, dX.$$

La fonction $w(X, t) = w(q_1, q_2, \ldots, p_n, t)$ est appelée *densité en phase* de la distribution. On peut la considérer aussi comme la *densité de probabilité* pour que le système se trouve dans un état donné. (Il est évident qu'on n'utilise pas ici le choix arbitraire, ce qui permet d'interpréter la notion de probabilité d'une façon formelle.) Au cours du temps les points figuratifs de notre ensemble se

déplacent dans l'espace des phases, ce qui entraîne une variation de leur densité de distribution w. Cherchons les lois de variations de cette fonction.

Tous les systèmes qui se trouvaient à l'instant t dans le volume dX se trouveront au bout d'un temps dt dans l'élément dX' qui se déduit de dX en déplaçant ce dernier dans l'espace des phases. Il s'ensuit que le nombre de systèmes contenus dans dX' à l'instant $t + dt$ est égal au nombre de systèmes qui étaient contenus dans dX à l'instant t, i.e.

$$w(X', t + dt)\, dX' = w(X, t)\, dX. \tag{4.1}$$

En termes de la théorie des probabilités, cette égalité exprime le fait que le point de phase, qui à l'instant t se trouvait dans dX, se trouvera avec certitude dans l'élément dX' à l'instant $t + dt$.

En vertu du théorème de Liouville, $dX' = dX$, et en outre, dans l'espace des phases, X a pour coordonnées $q_1, q_2, \ldots, p_n$, et X' a pour coordonnées de phase $q_1 + \dot{q}_1\, dt, q_2 + \dot{q}_2\, dt, \ldots, p_n + \dot{p}_n\, dt$. Par conséquent, $w(X', t + dt) = w(X, t)$, i.e.

$$w(q_1 + \dot{q}_1\, dt,\ q_2 + \dot{q}_2\, dt,\ \ldots,\ p_n + \dot{p}_n\, dt,\ t + dt) = w(q_1, q_2, \ldots, p_n, t)$$

ou encore

$$\frac{dw}{dt} = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial w}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) + \frac{\partial w}{\partial t} = 0. \tag{4.2}$$

En remplaçant conformément aux équations de Hamilton, $\dot{q}_k$ par $\partial H/\partial p_k$ et $\dot{p}_k$ par $-\partial H/\partial q_k$, on obtient

$$\sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial w}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) + \frac{\partial w}{\partial t} = 0. \tag{4.3}$$

Etablissons maintenant la condition d'une distribution stationnaire, ce qui revient à déterminer une densité en phase qui ne change pas lors du déplacement des systèmes.

Une distribution stationnaire doit satisfaire à la condition

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 0,$$

ou, en vertu de (4.3), à la condition

$$\sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial w}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = 0. \tag{4.4}$$

C'est une équation différentielle linéaire aux dérivées partielles du premier ordre pour la fonction w. Le système d'équations aux dérivées totales correspondant est le système (1.3). Selon une règle connue, l'intégrale générale de l'équation (4.4) est une fonction arbitraire de toutes les intégrales des équations du système (1.3). Par conséquent,

$$w = f(\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_n, \Psi_2, \Psi_3, \ldots, \Psi_n). \tag{4.5}$$

C'est la forme la plus générale d'une densité de distribution stationnaire.

CHAPITRE 2

FONDEMENTS DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE CLASSIQUE

§ 5. Equilibre thermodynamique. Paramètres extérieurs et intérieurs

On sait que la thermodynamique a pour objet l'étude des propriétés des corps à l'*état d'équilibre* (« équilibre thermodynamique »). La thermodynamique statistique poursuit le même objectif, mais en prenant pour point de départ certaines conceptions concernant la structure des corps, ayant en vue leur structure moléculaire. On suppose connues les forces s'exerçant entre les particules du corps ainsi que les interactions de ces particules avec les corps extérieurs. L'objectif de la thermodynamique statistique est de déterminer, en se fondant sur un certain modèle moléculaire du corps, ses propriétés et leur dépendance avec la température et les conditions extérieures dans lesquelles se trouve placé ce corps.

En statistique classique, on détermine l'état d'un système exactement comme en mécanique classique, en indiquant toutes les coordonnées et toutes les vitesses (impulsions) du système.

Cherchons à définir la position du problème en thermodynamique statistique en considérant un exemple où le système étudié est un gaz.

On caractérise l'état du gaz en indiquant les coordonnées et les vitesses de toutes ses molécules. Mais il faut encore trouver le moyen d'indiquer les conditions dans lesquelles se trouve le système. On doit définir la position des parois du récipient contenant le gaz, la position des corps extérieurs exerçant une action déterminée sur les molécules du gaz, ou bien la grandeur des forces agissant sur les molécules (par exemple des forces de pesanteur).

Les coordonnées des corps qui sont extérieurs par rapport au système étudié, ou n'importe quelles fonctions de ces coordonnées, sont ce que l'on appelle les *paramètres extérieurs*. On appelle *paramètres intérieurs* du système les grandeurs qui dépendent des coordonnées et des vitesses des particules formant le système et qui peuvent dépendre aussi des paramètres extérieurs. Ainsi, n'importe quelle fonction univoque de l'état du système, i.e. n'importe quelle fonction des coordonnées et des vitesses des particules, est un paramètre intérieur du système.

La pression du gaz sur les parois, i.e. la force avec laquelle les molécules du gaz agissent sur les parois, dépend des positions relatives des molécules et de la paroi. C'est le paramètre intérieur. Le nombre de molécules se trouvant dans une partie déterminée du récipient (par exemple dans sa moitié inférieure) dépend des coordonnées des molécules et c'est donc un paramètre intérieur. Si les molécules composant le gaz sont des dipôles électriques, la projection du moment électrique du gaz tout entier sur une direction donnée dépend des angles que forment les moments dipolaires des molécules avec cette direction. Il s'ensuit que la projection du moment électrique du gaz est un paramètre intérieur. Si le gaz se compose de molécules susceptibles de se dissocier en atomes, la part de molécules dissociées est aussi un paramètre intérieur puisqu'elle dépend des positions des atomes. Le moment magnétique d'un gaz composé de particules portant des charges électriques est aussi un paramètre intérieur puisqu'il dépend des positions et des vitesses des particules.

La connaissance des paramètres extérieurs ne caractérise pas complètement les conditions dans lesquelles se trouve le système. On doit connaître encore comment se réalise l'échange de chaleur avec les corps environnants. On peut envisager, par exemple, le cas où le système n'échange aucune chaleur avec les corps environnants; c'est lorsque le système est enfermé dans une enceinte adiabatique. On peut aussi considérer qu'un système échange de la chaleur avec des corps environnants se trouvant à une température déterminée. Dans ce cas, on dira que le système *se trouve dans un thermostat.*

Les conclusions que l'on tire d'une étude thermodynamique se fondent généralement sur la proposition suivante: *A l'équilibre thermodynamique, les valeurs de tous les paramètres intérieurs ne dépendent que des paramètres extérieurs et de la température.*

A l'équilibre, par exemple, la pression du corps (paramètre intérieur) dépend du volume du récipient (paramètre extérieur) et de la température. Cette dépendance est exprimée par l'*équation d'état.* De même, le moment électrique d'un corps dépend, à l'équilibre, du champ électrique et du volume (ou de la densité) des corps, qui sont des paramètres extérieurs, ainsi que de la température, puisque la permittivité diélectrique dépend de la densité et de la température. Le degré de dissociation d'un gaz est déterminé à l'équilibre par le volume occupé par le gaz et la température.

En dénotant par a_1, a_2, . . . les paramètres extérieurs, par T la température, par ξ le paramètre intérieur et par ξ_0 sa valeur d'équilibre, on peut écrire cette proposition de la thermodynamique sous la forme suivante:

$$\xi_0 = \Phi\,(a_1,\ a_2,\ \ldots,\ T).$$

L'énergie E du système à l'équilibre ne dépend aussi que de a_1, a_2, . . ., T. Cela permet d'exclure la température en la rempla-

çant par l'énergie du système. Dans ce cas, la proposition ci-dessus s'énoncera de la façon suivante: *A l'équilibre thermodynamique, tous les paramètres intérieurs sont des fonctions des paramètres extérieurs et de l'énergie, i.e.*

$$\xi_0 = f(a_1, a_2, \ldots, E).$$

§ 6. L'équilibre thermodynamique considéré du point de vue moléculaire

Considérons un système se trouvant dans des conditions extérieures données. Cela signifie, premièrement, que les paramètres extérieurs ont des valeurs données. Cela suppose qu'on néglige le mouvement thermique des corps extérieurs dont les positions sont déterminées par ces paramètres extérieurs. Deuxièmement, on suppose que le système est soit enfermé dans une enceinte adiabatique, soit que l'on connaît la température des corps avec lesquels le système étudié est en contact thermique.

Il importe de préciser tout d'abord ce que l'on doit entendre du point de vue moléculaire par valeur d'équilibre (correspondant à l'équilibre thermodynamique) d'un paramètre intérieur du système. Considérons pour cela l'exemple simple de la pression qu'exerce un gaz sur les parois du vase qui le contient.

Du point de vue phénoménologique, la situation se présente de la façon suivante: à l'instant initial le gaz peut se trouver dans un état autre que l'état d'équilibre thermodynamique; la densité (et la température) peut être différente en ses différents points, et il en sera de même pour la pression. Ensuite le gaz passe progressivement à l'état d'équilibre thermodynamique et la pression qu'il exerce sur les parois prend une valeur *d'équilibre* stationnaire bien déterminée (fig. 4). Cette valeur d'équilibre de la pression, qui est asymptotique pour $t \to \infty$, peut être évidemment déterminée comme la valeur moyenne de la pression sur un intervalle de temps très long:

$$p_0 = \widetilde{p} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p(t)\, dt$$

(le trait ondulé au-dessus du symbole dénote ici et dans ce qui suit la « moyenne temporelle » dans le sens indiqué ci-dessus).

La pression exercée sur une paroi représente la force qu'exercent sur elle les molécules du gaz. Cette force dépend des positions des molécules et comme ces dernières sont en mouvement, cette force est une fonction rapidement variable du temps. Ces variations rapides (fluctuations) ne se laissent pas enregistrer par les procédés usuels de mesure de la pression, par exemple à l'aide d'un manomètre. Les résultats des mesures représentent toujours les *valeurs moyennes*

de la pression au cours d'un intervalle de temps donné. Si on veut obtenir la valeur « d'équilibre » de la pression, on devrait prendre la valeur moyenne sur un intervalle de temps infiniment grand.

On peut appliquer ce même raisonnement dans d'autres cas en considérant des grandeurs telles que la polarisation électrique ou

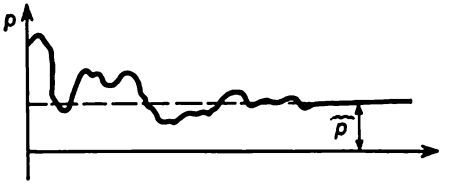


Fig. 4

magnétique, la densité dans une certaine partie du récipient, la concentration d'une substance donnée dans une réaction chimique, etc.

On peut donc affirmer que *la valeur d'équilibre de n'importe quel paramètre intérieur est égale à la valeur moyenne sur un intervalle de temps infiniment grand de la fonction des coordonnées et des vitesses correspondant au paramètre considéré. Ce sont ces valeurs moyennes des paramètres qui caractérisent l'équilibre thermodynamique.*

§ 7. Proposition fondamentale de la statistique classique. La distribution microcanonique

On vient de voir qu'à l'équilibre thermodynamique la valeur de n'importe quelle fonction d'état d'un système est la moyenne temporelle de cette fonction d'état. Pour la fonction $F(q, p)$ cette moyenne est donnée par

$$\overline{F} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(q, p)\, dt. \tag{7.1}$$

Afin de pouvoir calculer la moyenne temporelle en utilisant directement la définition qui vient d'être donnée, il faut connaître, premièrement, les lois de variation de l'état du système dans le temps et, deuxièmement, trouver à l'aide de ces lois la variation de tous les q et p en fonction du temps. En portant ces valeurs dans (7.1) on pourra alors intégrer sur le temps.

La théorie statistique des états d'équilibre n'utilise cependant pas ce procédé, car elle s'est fixé pour objectif d'élaborer une méthode de détermination des valeurs d'équilibre des fonctions d'état connaissant la dépendance de l'énergie du système (la fonction de Hamilton) avec les coordonnées et les impulsions. L'idée centrale de la statistique physique consiste à substituer aux moyennes temporelles

les *espérances mathématiques* de la fonction $F(q, p)$ que l'on évalue à l'aide de certaines fonctions de la distribution des probabilités.

Considérons une distribution quelconque des probabilités dans l'espace des phases des coordonnées et des impulsions. Soit

$$dW = w(q_1, q_2, \ldots, p_n)\, dq_1\, dq_2 \ldots dp_n$$

ou (en notations introduites au § 2)

$$dW = w(X)\, dX$$

qui est la probabilité pour que d'après son état le système soit compris dans un intervalle de coordonnées

$$q_1,\ q_1 + dq_1;\quad q_2,\ q_2 + dq_2;\ \ldots;\ q_n,\ q_n + dq_n$$

et d'impulsions

$$p_1,\ p_1 + dp_1;\ p_2,\ p_2 + dp_2;\ \ldots;\ p_n,\ p_n + dp_n.$$

Cela montre que la fonction $w(X) = w(q_1, q_2, \ldots, p_n)$ détermine la densité de probabilité au point $q_1, q_2, \ldots, p_n$. Pour fixer les idées, on peut s'imaginer que l'espace des phases est occupé par un très grand nombre de points représentant des états possibles des systèmes et que dW représente la partie de tous les points contenus dans l'élément dX.

L'espérance mathématique ou « moyenne statistique » d'une certaine fonction d'état du système $F(q, p) = F(X)$ est égale à

$$\overline{F} = \int F(X)\, dW(X), \tag{7.2}$$

l'intégration étant étendue à tout l'espace des phases. On doit avoir de toute évidence

$$\int dW = 1. \tag{7.3}$$

La théorie a donc pour objet de *trouver une loi de distribution telle qu'elle permettrait de calculer la moyenne statistique $\overline{F}$ de n'importe quelle fonction $F(X)$ qui représenterait la moyenne temporelle $\widetilde{F}$ de cette fonction.* Comme les espérances mathématiques évaluées à l'aide de la distribution qui vient d'être définie doivent coïncider avec les moyennes temporelles, la probabilité de l'état doit être liée à la *durée de séjour* du système dans cet état.

La proposition de base de la statistique classique consiste en ce que la probabilité de distribution satisfaisant à la condition imposée pour un système isolé (se trouvant enfermé dans une enceinte adiabatique) est donnée par la « distribution microcanonique ».

On appelle distribution microcanonique une distribution pour laquelle la densité de probabilité n'est constante et différente de zéro que dans une couche infiniment mince séparant deux surfaces

d'énergie $H(X) = E$ et $H(X) = E + \Delta E$ (où E est l'énergie du système étudié); dans le reste de l'espace des phases, la densité de probabilité est égale à zéro.

On a pour une distribution microcanonique

$$w = C \quad \text{pour} \quad E \leqslant H(X) \leqslant E + \Delta E, \tag{7.4}$$
$$w = 0 \quad \text{pour} \quad H(X) < E, \quad H(X) > E + \Delta E,$$

ΔE doit tendre vers zéro. Ainsi, dans le cas d'une distribution microcanonique, la probabilité n'est différente de zéro, comme cela doit être pour tout système énergétiquement fermé, que pour les états X pour lesquels l'énergie $H(X)$ a une valeur donnée E.

En utilisant le « symbole de Dirac » $\delta(\xi)$ *) l'expression de la probabilité pour une distribution microcanonique s'écrit

$$dW(X) = w(X)\,dX = C\delta\{H(X) - E\}\,dX. \tag{7.5}$$

Cette égalité a exactement la même signification que (7.4). On détermine aisément la valeur de la constante C à partir de la « condition de normalisation » de la probabilité

$$\int w(X)\,dX = 1,$$

i.e. à partir de la condition

$$C\int \delta\{H(X) - E\}\,dX = 1.$$

En intégrant sur l'espace des phases, d'abord sur une couche infiniment mince comprise entre deux surfaces d'énergie $H(X) = \varepsilon$ et $H(X) = \varepsilon + d\varepsilon$, et en notant $\Omega(\varepsilon)\,d\varepsilon$ le volume de cette couche, on trouve

$$C\int \delta(\varepsilon - E)\,\Omega(\varepsilon)\,d\varepsilon = 1.$$

Or $\delta(\varepsilon - E)$ n'est différent de zéro que pour $\varepsilon = E$. Par conséquent $\Omega(\varepsilon)$ peut être sorti de sous le signe d'intégration en posant $\varepsilon = E$. En outre, $\int \delta(\varepsilon - E)\,d\varepsilon = 1$. On trouve ainsi $C\Omega(E) = 1$, i.e. [16]

$$C = \frac{1}{\Omega(E)}. \tag{7.6}$$

On a énoncé la proposition de base de la *statistique classique* sans l'avoir aucunement justifiée. La mécanique classique n'est qu'appro-

---

*) $\delta(\xi) = 0$ pour $\xi \neq 0$, $\int \delta(\xi)\,d\xi = 1$. Ce symbole satisfait à la condition $\int f(\xi)\,\delta(\xi - \eta)\,d\xi = f(\eta)$.

ximativement juste, n'étant qu'un cas limite de la *mécanique quantique*. La même chose vaut pour la statistique classique qui n'est valable que de façon approchée, notamment à des températures suffisamment hautes, comme cas limite de la *statistique quantique*. Il serait donc tout indiqué de donner d'abord une justification de la statistique quantique et d'en déduire en tant qu'approximation connue la statistique classique. Néanmoins, il paraît intéressant, même du point de vue de la logique, d'analyser la question de la justification de la statistique classique en se fondant sur la *mécanique classique*. Cette question est traitée dans le paragraphe suivant. On verra que les principes de la statistique classique doivent être nécessairement adoptés si on veut satisfaire, d'une part, aux *principes généraux de la thermodynamique* et, d'autre part, aux *lois de la mécanique classique*.

§ 8. Justification de la statistique classique fondée sur la mécanique classique

L'énoncé des principes fondamentaux de la théorie classique des états d'équilibre a été fondé uniquement sur l'hypothèse que l'état d'un système pouvait être caractérisé par les coordonnées et les impulsions et que l'énergie du système en était une fonction bien déterminée. Ici on supposera, en outre, que le système isolé considéré est régi exactement par les lois de la mécanique classique. On pourra connaître alors les lois de variation dans le temps de l'état du système, et les moyennes temporelles de n'importe quelle fonction d'état pourront être calculées simplement.

Afin d'illustrer ces assertions à l'aide d'un exemple simple, considérons un système à un seul degré de liberté particulièrement simple — l'oscillateur harmonique. Comme son équation de mouvement est facile à intégrer, le calcul de la moyenne temporelle se fait très simplement. On se propose de faire ce calcul et de comparer ses résultats à la moyenne microcanonique.

La fonction de Hamilton de l'oscillateur harmonique est

$$H=\frac{1}{2}(p^2+\omega^2q^2)$$

(la masse est posée égale à l'unité) [12]; les intégrales des équations de mouvement de l'oscillateur sont de la forme

$$q=\frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta),\quad p=\sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta). \tag{8.1}$$

Comme le mouvement est périodique, la valeur moyenne de n'importe quelle fonction $F(q, p)$ sur un intervalle de temps infiniment long

peut être remplacée par la moyenne sur une période $2\pi/\omega$ et est égale à

$$\bar{F}=\frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega} F\left(\frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta),\ \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta)\right)dt. \qquad (8.2)$$

Elle dépend de l'énergie E.

L'énergie E possède dans ce cas une valeur donnée. Sans changer la valeur de (8.2) on peut calculer sa valeur moyenne sur un intervalle infiniment petit des valeurs de E, ce qui donne

$$\bar{F}=\lim_{\Delta E\to 0}\frac{1}{\Delta E}\int_E^{E+\Delta E}\bar{F}\,dE=\lim_{\Delta E\to 0}\frac{\omega}{2\pi\Delta E}\int_E^{E+\Delta E}\int_0^{2\pi/\omega} F\times$$

$$\times\left\{\frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta),\ \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta)\right\}dE\,dt.$$

Procédons à un changement de variables sous le signe d'intégration en passant de E et t à q et p. Calculons le déterminant de Jacobi à l'aide de (8.1)

$$\frac{\partial(q,\ p)}{\partial(t,\ E)}=\begin{vmatrix}\sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta) & \frac{1}{\omega\sqrt{2E}}\sin\omega(t+\beta)\\ -\omega\sqrt{2E}\sin\omega(t+\beta) & \frac{1}{\sqrt{2E}}\cos\omega(t+\beta)\end{vmatrix}=1.$$

Après avoir réalisé le changement de variables, on trouve

$$\bar{F}=\lim_{\Delta E\to 0}\frac{\omega}{2\pi\Delta E}\int\int F(q,\ p)\,dq\,dp, \qquad (8.3)$$

où l'intégration est étendue à une bande infiniment étroite comprise entre les mêmes courbes (ellipses) d'énergie constante que dans (8.2).

Pour trouver la distribution microcanonique dans le cas d'un oscillateur, il faut se fixer une densité de probabilité constante et non nulle dans la bande comprise entre l'ellipse $p^2+\omega^2q^2=2E$ et l'ellipse $p^2+\omega^2q^2=2(E+\Delta E)$ (sur la figure 5 cette bande est hachurée); en dehors de cette bande, la densité de probabilité est égale à zéro. L'aire de la bande vaut

$$\Omega\Delta E=\Delta(\pi ab)=\Delta\left(\frac{2\pi E}{\omega}\right)=\frac{2\pi\Delta E}{\omega}.$$

Il s'ensuit que la moyenne statistique de la fonction $F(q,\ p)$ est égale à

$$\bar{F}=\lim_{\Delta E\to 0}\frac{\omega}{2\pi\Delta E}\iint\limits_{p^2+\omega^2q^2=2E}^{p^2+\omega^2q^2=2(E+\Delta E)} F(q,\ p)\,dq\,dp. \qquad (8.4)$$

En identifiant (8.3) à (8.4) on constate que la moyenne temporelle coïncide avec la moyenne microcanonique.

Revenons maintenant au problème général et considérons un système mécanique (conservatif) énergétiquement isolé. Les intégrales des équations différentielles de mouvement (1.4) et (1.5)

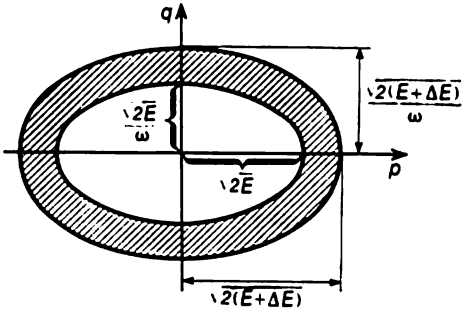


Fig. 5

peuvent être résolues par rapport à q_k et p_k et être représentées sous la forme

$$q_k = \varphi_k (t + \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n),$$
$$p_k = \psi_k (t + \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n). \qquad (8.5)$$

En utilisant les notations abrégées, on peut écrire ces équations comme suit :

$$X = \Phi (t + \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n). \qquad (8.6)$$

La moyenne sur le temps de n'importe quelle fonction d'état $F(X)$ d'un système est égale à

$$\bar{F} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(X)\, dt =$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F\{\Phi (t + \beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)\}\, dt. \qquad (8.7)$$

Cette moyenne [on admet évidemment que l'expression (8.7) possède toujours une limite] doit être dans le cas le plus général une fonction des $2n - 1$ constantes d'intégration $\beta_2, \beta_3, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$, à l'exclusion de β_1 dont elle ne dépend pas.

On sait que les moyennes temporelles des fonctions d'état donnent les valeurs « d'équilibre » de ces fonctions (correspondant à l'équilibre thermodynamique). Il convient de comparer la conclusion

ci-dessus concernant la dépendance des moyennes temporelles avec les constantes de mouvement et la proposition de la thermodynamique donnée au § 5. Selon cette proposition, les valeurs d'équilibre des fonctions d'état (paramètres intérieurs), i.e. leurs moyennes temporelles, ne dépendent que d'une seule constante — l'énergie du système. Elles dépendent bien sûr aussi des paramètres extérieurs, mais on n'envisagera pas ici cette dépendance en posant que les paramètres extérieurs sont constants. Par conséquent, pour que cette proposition soit vérifiée, on doit supposer que les systèmes moléculaires considérés jouissent de la propriété spéciale, que pour eux *les moyennes temporelles de n'importe quelle fonction d'état univoque ne dépendent que de la valeur de l'intégrale d'énergie* $\alpha_1 \equiv E$. Pour toute fonction $F(X)$ on doit donc avoir

$$\widehat{F}(X) = f_F(E). \tag{8.8}$$

Les systèmes qui jouissent de cette propriété sont dits *ergodiques* *). Par conséquent, pour satisfaire à la thermodynamique, on doit admettre que les systèmes qu'elle étudie sont ergodiques. *Pour tout système ergodique, la moyenne temporelle de n'importe quelle fonction d'état (univoque) est égale à la moyenne statistique d'une distribution microcanonique.* Démontrons cette assertion.

Considérons une moyenne microcanonique (correspondant à une distribution avec une énergie égale à E) d'une certaine fonction d'état $F(X)$ du système. Cette moyenne est égale à

$$\overline{F} = \int F(X)\, w_E(X)\, dX, \tag{8.9}$$

avec

$$w_E(X) = \frac{\delta\{H(X) - E\}}{\Omega(E)}.$$

Comme la valeur de $\overline{F}$ ne dépend pas du temps, sa moyenne temporelle est égale à cette valeur même F; on a par conséquent

$$\overline{F} = \overline{\widehat{F}} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int F(X)\, w_E(X)\, dt\, dX. \tag{8.10}$$

Supposons que les variables X sont les variables qui déterminent l'état du système à l'instant t; remplaçons-les par les variables X_0 qui caractérisent l'état du système à l'instant $t = 0$. Ces variables sont liées entre elles par les relations (1.2) que l'on peut écrire avec nos notations, comme suit:

$$X = \Phi(t, X_0);$$

*) Il est évident que tout système à un degré de liberté est un système ergodique (à condition toutefois qu'il admette des moyennes sur le temps).

par conséquent,

$$F(X) = F[\Phi(t, X_0)].$$

D'autre part, on a évidemment $H(X) = H(X_0)$, de sorte que

$$w_E(X) = \frac{\delta\{H(X)-E\}}{\Omega(E)} = \frac{\delta\{H(X_0)-E\}}{\Omega(E)} = w_E(X_0).$$

D'après le théorème de Liouville, $dX = dX_0$. Il s'ensuit qu'après changement de variables, on doit avoir

$$\overline{F} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int w_E(X_0) F[\Phi(t, X_0)]\, dt\, dX_0.$$

Inversons l'ordre d'intégration sur t et X_0; on trouve alors

$$\overline{F} = \int w_E(X_0)\, dX_0 \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F[\Phi(t, X_0)]\, dt = \int w_E(X_0)\, \widetilde{F}\, dX_0.$$

Or, en vertu de la condition d'ergodicité, la moyenne temporelle $\widetilde{F}$ ne dépend que de l'énergie $H(X_0)$, i.e.

$$\widetilde{F} = f_F[H(X_0)],$$

compte tenu de ce que

$$\overline{F} = \int w_E(X_0)\, f_F[H(X_0)]\, dX_0.$$

Or $w_E(X_0)$ n'est différent de zéro que pour $H = E$; par conséquent $f_F(H)$ peut être sorti de sous le signe d'intégration en posant $H = E$. On obtient finalement

$$\overline{F} = f_F(E) \int w_E(X_0)\, dX_0 = f_F(E) = \widetilde{F},$$

ce qui démontre l'égalité des deux moyennes.

On peut se demander s'il peut exister des systèmes mécaniques qui soient ergodiques dans le sens défini par (8.8). A première vue, il semblerait qu'on puisse répondre négativement à cette question. En effet, un système mécanique possède à priori, en plus de l'intégrale d'énergie, d'autres intégrales. Soit $\Phi_2(X) = \alpha_2$ l'une de ces intégrales. La moyenne temporelle de la fonction $\Phi_2(X)$ est évidemment égale à α_2 et dépend donc de α_2 et non pas de la constante $E = \alpha_1$ de l'intégrale d'énergie. Or, pour tout système ergodique, les premiers membres de toutes les intégrales des équations de mouvement $\Phi_k = \alpha_k$, $\Psi_k = \beta_k$ (où $k = 2, \ldots, n$), l'intégrale d'énergie excepté, sont des fonctions *multivalentes* *) des coordonnées et des impulsions, irréductibles à des fonctions univoques.

*) Pour préciser la notion d'intégrales multivalentes des équations de mouvement, il est utile de considérer les intégrales de mouvement d'un système caractérisé par la fonction de Hamilton

$$2H = p_1^2 + \omega_1^2 q_1^2 + p_2^2 + \omega_2^2 q_2^2$$

Il semble cependant qu'on peut toujours reconnaître les intégrales univoques autres que l'intégrale d'énergie, ce sont les intégrales de la *quantité de mouvement* et les intégrales du *moment cinétique*.

Or les systèmes considérés en thermodynamique ne possèdent ni intégrales de quantité de mouvement ni intégrales de moment cinétique. Par exemple, dans le cas d'un gaz, lors de la réflexion d'une molécule par une paroi, sa quantité de mouvement varie, ce qui entraîne une variation de la quantité de mouvement (et du moment cinétique) du gaz tout entier. C'est pour cela qu'il était indispensable de préciser dans la définition des fonctions ergodiques $F(q, p)$ que celles-ci devaient être *univoques*. Du point de vue de la physique, il ne convient évidemment d'envisager que des fonctions d'état univoques.

Partant de la remarque concernant le caractère non univoque des intégrales des systèmes ergodiques, on peut arriver à la conclusion que la distribution microcanonique est inévitable. Donnons-en la preuve. Le problème consiste à trouver une distribution de probabilité $w(X)$ telle que les moyennes statistiques qu'elle permet de calculer fournissent les moyennes temporelles. Considérons la valeur moyenne de la dérivée par rapport au temps d'une fonction $F(X)$ bornée. La moyenne temporelle de dF/dt est évidemment égale à zéro. On a en effet

$$\left(\widetilde{\frac{dF}{dt}}\right) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dF}{dt}\, dt = \lim_{T\to\infty} \frac{[F]_0^T}{T} = 0. \tag{8.11}$$

Par conséquent, la moyenne statistique de $\overline{(dF/dt)}$ doit être égale à zéro. Elle est égale à

$$\left(\overline{\frac{dF}{dt}}\right) = \overline{\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial F}{\partial X_k} \dot{X}_k} = \sum_{k=1}^{2n} \int \frac{\partial F}{\partial X_k} \dot{X}_k w(X)\, dX. \tag{8.12}$$

Conformément aux équations de mouvement, on doit exprimer les $\dot{X}_k$ en termes des X_k, de sorte que

$$\dot{X}_l = \dot{q}_l = \frac{\partial H}{\partial p_l}, \quad \dot{X}_{n+l} = \dot{p}_l = -\frac{\partial H}{\partial q_l}, \quad l = 1, 2, \ldots, n.$$

Transformons l'intégrale figurant dans (8.12) en intégrant par parties. En remarquant que w disparaît aux limites d'intégration et que $\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_k}{\partial X_k} = 0$, on obtient

$$\left(\overline{\frac{dF}{dt}}\right) = -\int F \sum_{k=1}^{2n} \dot{X}_k \frac{\partial w}{\partial X_k}\, dX.$$

---

avec un rapport ω_1/ω_2 *irrationnel* (c'est le cas de la vibration d'un système quasi élastique à deux degrés de liberté décrivant des « figures de Lissajous » dans le plan q_1, q_2). L'une des trois intégrales ne contenant pas t est *multivalente*; cette intégrale est de la forme

$$\frac{1}{\omega_1} \operatorname{arctg} \frac{p_1}{\omega_1 q_1} - \frac{1}{\omega_2} \operatorname{arctg} \frac{p_2}{\omega_2 q_2} = \beta_2 = \text{const}$$

et contient des arctg, i.e. des fonctions multivalentes de p et q.

En égalant cette expression à zéro et en remarquant que la fonction F est arbitraire, on arrive à la conclusion que l'expression intégrée doit être nulle, i.e.

$$\sum_{k=1}^{2n} \dot{X}_k \frac{\partial w}{\partial X_k} = 0.$$

Cette équation coïncide avec l'équation (4.4) et montre que w satisfait à la condition d'une distribution stationnaire. Il s'ensuit qu'en vertu de (4.5) w ne doit dépendre que des intégrales des équations de mouvement (Ψ_1 excepté):

$$\Phi_1 = H, \quad \Phi_2, \ldots, \Phi_n, \quad \Psi_2, \ldots, \Psi_n.$$

Cela étant, w doit évidemment être une fonction univoque des coordonnées et des impulsions. Or, pour un système ergodique, seule l'intégrale $\Phi_1 = H$ est univoque, les autres étant multivalentes et telles qu'on ne peut construire une fonction univoque, puisque si on pouvait le faire, cette fonction serait une intégrale univoque, contrairement à l'hypothèse faite. Par conséquent, w ne peut dépendre que de l'intégrale de l'énergie. Or, comme on étudie un système d'énergie E donnée, la probabilité d'états ayant des énergies différentes de E doit être nulle et par conséquent la probabilité doit se présenter sous la forme microcanonique:

$$w = C\delta\{H(X) - E\}.$$

On notera que Birkhoff et Neumann ont établi les conditions nécessaires et suffisantes que doivent vérifier les trajectoires de phase des systèmes ergodiques *). On connaît des exemples de systèmes ergodiques.

Dans les applications de la statistique, il convient de savoir que les systèmes simples ne sont pas à priori ergodiques. En prenant l'exemple d'un modèle de gaz parfait contenu dans un vase à parois lisses et dont les particules ne présentent aucune interaction mutuelle (§ 1), non seulement l'énergie totale du gaz, mais aussi l'énergie de chaque particule sont représentées par une intégrale de mouvement univoque dont dépendent les moyennes temporelles. Il en est de même pour les systèmes quasi élastiques à plusieurs degrés de liberté (dont l'énergie potentielle est une forme quadratique). Dans ce cas aussi, l'énergie de chacune des vibrations normales est une intégrale de mouvement univoque déterminant les moyennes temporelles.

Néanmoins, on peut appliquer à ces systèmes les conclusions de la statistique classique. On le justifie en supposant que le système deviendra ergodique si on fait apparaître des forces d'interaction s'exerçant entre les particules. *On admet que l'interaction nécessaire est tellement petite qu'on peut négliger l'énergie de cette interaction dans tous les calculs de physique statistique* (*par exemple dans l'expression de la distribution microcanonique*). Par conséquent, il est inutile de tenir compte des interactions dans les calculs. Dans le cas d'un

[*) Un exposé succinct et critique des théories ergodiques est présenté dans le livre de A. Y. Khintchine, *Fondements mathématiques de la mécanique statistique*, Moscou, Gostekhizdat, 1943 (en russe).]

système quasi élastique (oscillateurs couplés), on doit supposer que l'introduction de liaisons non linéaires très petites est suffisante pour rendre le système ergodique.

§ 9. Sur la signification de la notion de probabilité utilisée pour justifier la statistique fondée sur la mécanique classique

Il a été démontré dans le paragraphe précédent que pour les systèmes mécaniques qui satisfont aux conditions d'ergodicité, l'égalité des moyennes temporelles et des moyennes microcanoniques constituait un *théorème de mécanique*. Dans cette approche, la notion de probabilité ne peut avoir qu'une signification *formelle*, n'étant liée à aucun collectif. La théorie mécanique n'a que faire de cette notion, puisque les états successifs du système se déduisent irrémédiablement et de façon univoque de son état initial. La probabilité d'un état sert alors tout simplement de mesure de la *durée relative de séjour* dans un état donné.

C'est la probabilité $W(\mathcal{A})$ pour que le système se trouve dans une certaine région $\mathcal{A}$ de l'espace des phases:

$$W(\mathcal{A}) = \int_{\mathcal{A}} w(X)\, dX,$$

qui est égale à la durée relative de séjour du système dans la région $\mathcal{A}$. Posons que la fonction $F(X)$ soit égale à l'unité pour les points X contenus dans la région $\mathcal{A}$ et qu'elle soit nulle pour tous les points X situés en dehors de la région $\mathcal{A}$. En raison de l'égalité des moyennes $\overline{F}$ et $\overline{F}$, on a

$$\int F(X)\, w(X)\, dX = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(X)\, dt.$$

Avec ce choix de $F(X)$ le premier membre de cette égalité se réduit à $\int_{\mathcal{A}} w(X)\, dX =$ $= W(\mathcal{A})$, l'intégration étant étendue à la région $\mathcal{A}$. Dans le second membre $\lim \frac{1}{T} \int_0^T F\, dt$ est évidemment égale à $\lim \frac{T_{\mathcal{A}}}{T}$, où $T_{\mathcal{A}}$ est la somme des intervalles de temps pendant lesquels le point représentant l'état du système se trouvait dans la région $\mathcal{A}$. Par conséquent,

$$W(\mathcal{A}) = \lim_{T\to\infty} \frac{T_{\mathcal{A}}}{T}.$$

En particulier, $dW = w\, dX$ donne le temps relatif de séjour du point représentatif dans l'élément dX.

Il est possible de considérer d'un point de vue formel les temps de séjour relatifs comme des probabilités parce qu'ils satisfont aux mêmes relations que les probabilités. En effet, le temps de séjour $T_{\mathcal{C}}$ dans une région $\mathcal{C}$ constituée par les régions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ est évidemment égal à $T_{\mathcal{A}} + T_{\mathcal{B}}$. Par suite

$$\lim \frac{T_{\mathcal{C}}}{T} = \lim \frac{T_{\mathcal{A}}}{T} + \lim \frac{T_{\mathcal{B}}}{T},$$

ce qui correspond au théorème d'addition des probabilités

$$W(\mathcal{C}) = W(\mathcal{A}) + W(\mathcal{B}).$$

Voyons encore quelle est la signification de la notion de probabilité conditionnelle lorsqu'on l'interprète comme le temps de séjour relatif. Divisons l'espace des phases en deux parties: la première est définie par une partie des variables q et p (notons $\mathcal{A}'$ une région de ce « sous-espace ») et l'autre par les variables restantes (une région de ce sous-espace sera notée $\mathcal{A}''$). La région $\mathcal{A}$ de l'espace des phases complet est donnée en définissant les régions $\mathcal{A}'$ et $\mathcal{A}''$, de sorte que la probabilité de l'état se trouvant dans la région $\mathcal{A}$ peut être représentée sous la forme

$$W(\mathcal{A}) = W(\mathcal{A}', \mathcal{A}'').$$

La probabilité conditionnelle pour que les variables du premier groupe soient contenues dans la région $\mathcal{A}'$, à condition que les variables du second groupe soient contenues dans la région $\mathcal{A}''$, est égale, par définition même des probabilités conditionnelles, à

$$W_{\mathcal{A}''}(\mathcal{A}') = \frac{W(\mathcal{A})}{W(\mathcal{A}'')} = \frac{W(\mathcal{A}', \mathcal{A}'')}{W(\mathcal{A}'')}.$$

Ici $W(\mathcal{A}'')$ est la probabilité pour que les variables du second groupe se trouvent dans $\mathcal{A}''$, les variables du premier groupe pouvant avoir des valeurs arbitraires. Comme

$$W(\mathcal{A}', \mathcal{A}'') = \lim \frac{T_{\mathcal{A}', \mathcal{A}''}}{T}, \quad W(\mathcal{A}'') = \lim \frac{T_{\mathcal{A}''}}{T},$$

on obtient

$$W_{\mathcal{A}''}(\mathcal{A}') = \lim \frac{T_{\mathcal{A}'\mathcal{A}''}}{T_{\mathcal{A}''}}.$$

Ainsi, la probabilité conditionnelle donne le rapport du temps de séjour du système dans un état tel que les variables du premier groupe soient contenues dans la région $\mathcal{A}'$ et celles du second groupe dans la région $\mathcal{A}''$, au temps de séjour total dans un état correspondant à la présence des variables du second groupe dans la région $\mathcal{A}''$. Par exemple, la probabilité conditionnelle pour que les impulsions aient des valeurs déterminées lorsque les coordonnées sont fixées donne le rapport du temps de séjour du système dans un état caractérisé par ces valeurs des impulsions pour sa configuration fixe au temps de séjour total du système dans cette même configuration.

§ 10. Système contenu dans un thermostat. Théorème de Gibbs sur la distribution canonique

Dans les paragraphes précédents, on a envisagé des systèmes dont l'énergie reste constante, quelles que soient les transformations qu'elle subit, à condition que les paramètres extérieurs restent constants. Du point de vue de la thermodynamique, on devrait considérer ces systèmes comme des systèmes *énergétiquement isolés* contenus dans des enceintes adiabatiques rigides.

Maintenant il s'agit de passer à l'étude de systèmes échangeant de l'énergie avec les corps environnants. En thermodynamique, à cette dernière approche correspond un système entouré par un très grand *thermostat* ayant une température donnée. Il est évident qu'aus-

si bien l'une que l'autre approche sont des idéalisations assez grossières. Le modèle d'un système contenu dans un thermostat semble être plus adéquat à la réalité qu'un système n'échangeant absolument aucune énergie avec le milieu environnant pendant un temps infiniment long. D'autre part, quoique le modèle d'un système isolé permette de tirer différentes conclusions, l'utilisation du « système à thermostat » simplifie beaucoup l'étude. C'est pour cela que, partant de la distribution microcanonique pour un système isolé, on s'efforcera de trouver l'expression de la probabilité d'un état donné pour un « système à thermostat ». On procédera comme suit.

Soit un système énergétiquement isolé Σ composé de deux parties: Σ_1 (n degrés de liberté, n coordonnées et n impulsions) et Σ_2 (m degrés de liberté, m coordonnées et m impulsions). C'est l'état du système Σ_1 que l'on cherchera à déterminer, le système Σ_2 jouant le rôle de thermostat dans lequel est contenu le système Σ_1. Convenons de représenter l'état du système Σ_1 par le vecteur X ($X_k = q_k$, $X_{n+k} = p_k$, $k = 1, 2, \ldots, n$; q_k et p_k sont les coordonnées et les impulsions du système Σ_1). Dénotons par dX l'élément correspondant du volume de phase. L'état du système Σ_2 sera défini par le vecteur Y (ayant pour composantes $y_j = Q_k$, $y_{m+j} = P_k$; dY est l'élément du volume de phase).

L'état du système Σ tout entier sera alors défini par deux vecteurs X et Y appartenant à deux espaces des phases différents. Un élément de volume de l'espace des phases du système Σ sera évidemment égal à $dq_1 \ldots dp_n\, dQ_1 \ldots dP_m = dX\, dY$. La probabilité d'un état (X, Y) du système est donnée par une distribution microcanonique et vaut

$$dW(X, Y) = C\delta\{H(X, Y) - E\}\, dX\, dY, \qquad (10.1)$$

où $H(X, Y)$ est l'énergie du système Σ.

Il s'agit de calculer la probabilité d'un état donné du système Σ_1 pour tous les états possibles du système Σ_2. Conformément au théorème de composition, cette probabilité est égale à

$$dW(X) = \int_{(Y)} dW(X, Y) = dX\, C \int_{(Y)} \delta\{H(X, Y) - E\}\, dY, \qquad (10.2)$$

où l'intégration est étendue à la totalité de l'espace des phases du système Σ_2, donc à tous les Y_j.

Supposons que l'énergie du système Σ se compose additivement des énergies de ses parties Σ_1 et Σ_2, à savoir

$$H(X, Y) = H_1(X) + H_2(Y). \qquad (10.3)$$

Cela implique qu'on négligera dans les calculs l'énergie d'interaction mutuelle des systèmes Σ_1 et Σ_2. On notera que si l'énergie du

teraction mutuelle était nulle, aucune interaction ne se produirait entre les systèmes. Or nous supposons que l'énergie d'interaction mutuelle est différente de zéro (cf. p. 196), quoique tellement petite qu'on peut la négliger dans les calculs. Mais comme on admet que c'est l'énergie du système tout entier qui reste constante et non pas les énergies H_1 et H_2 de ses parties, on tient compte dans les calculs de l'échange d'énergie entre Σ_1 et Σ_2. Le fait de négliger l'énergie d'interaction mutuelle permet de considérer l'énergie $H_1(X)$ du système Σ_1 comme une fonction déterminée de l'état de ce système Σ_1 indépendante de l'état du système Σ_2. Remarquons qu'en thermodynamique on considère presque toujours que l'énergie d'un système se compose additivement des énergies de ses parties, ce qui revient à traiter le problème dans la même approximation.

En utilisant (10.2) et (10.3) on trouve que la probabilité $dW(X)$ est donnée par

$$dW(X) = dX\, C \int \delta\{H_1(X) + H_2(Y) - E\}\, dY.$$

Intégrons d'abord sur la couche infiniment mince comprise entre deux surfaces d'énergie $H_2 = \varepsilon$ et $H_2 = \varepsilon + d\varepsilon$ dans l'espace des phases du système Σ_2. En dénotant par $\Omega_2(\varepsilon)\, d\varepsilon$ le volume de phase de cette couche, on a

$$dW(X) = dX\, C \int \delta\{H_1(X) + \varepsilon - E\}\, \Omega_2(\varepsilon)\, d\varepsilon.$$

En mettant à profit la propriété de la fonction $\delta(\xi)$ *) on obtient

$$dW(X) = C\Omega_2\{E - H_1(X)\}\, dX. \tag{10.4}$$

Dans ce qui suit on passera au cas limite où le thermostat (système Σ_2) est très grand et où le nombre m de degrés de liberté augmente indéfiniment. Afin d'éviter les complications mathématiques, on donnera les développements ultérieurs pour le cas particulier où le système Σ_2 est un gaz parfait (contenant N particules de masse M) puisqu'on a déjà étudié au § 1 la forme de la surface d'énergie d'un gaz parfait. En notant $Y_2(\varepsilon)$ le volume de phase à $2n$ dimensions contenu à l'intérieur de la surface d'énergie $H_2(Y) = \varepsilon$, le volume de la couche considérée est évidemment égal à

$$\Omega_2(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{dY_2(\varepsilon)}{d\varepsilon}\, d\varepsilon.$$

---

*) $\displaystyle\int_{x-a}^{x+b} f(\xi)\, \delta(x-\xi)\, d\xi = f(x).$

La quantité $Y_2(\varepsilon)$ est égale à

$$Y_2(\varepsilon) = \int\limits_{H_2<\varepsilon} dY = \int\limits_{H_2<\varepsilon} \ldots \int dx_1\, dy_1 \ldots dz_N\, dP_{1x} \ldots dP_{Nz}.$$

Le domaine d'intégration est défini par

$$H_2(Y) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{N} (P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2) + U(x_1, y_1, \ldots, z_N) < \varepsilon.$$

Quelles que soient les valeurs de x_i, y_i, z_i à l'intérieur du récipient, l'énergie potentielle $U = 0$; par conséquent, pour les valeurs x_i, y_i, z_i, on doit intégrer sur l'espace des impulsions à l'intérieur de la surface définie par

$$\frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{N} (P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2) = \varepsilon.$$

Après avoir effectué cette intégration, on trouve que le volume d'une sphère à $3N$ dimensions ayant un rayon $R = \sqrt{2M\varepsilon}$ est égal à const $\cdot\, \varepsilon^{3N/2}$ [17]. En intégrant ensuite sur les coordonnées de chacune des molécules, on intègre sur le volume du récipient et on trouve le volume V. Après avoir intégré sur les coordonnées de toutes les molécules, on trouve V^N. On a donc

$$Y_2(\varepsilon) = \text{const} \cdot V^N \varepsilon^{3N/2},$$

et en ne tenant compte que de la dépendance avec ε, on écrira

$$Y_2(\varepsilon) = \text{const} \cdot \varepsilon^{3N/2}.$$

On en déduit

$$\Omega_2(\varepsilon) = \frac{dY_2}{d\varepsilon} = \text{const} \cdot \frac{3N}{2} \varepsilon^{3N/2-1} = B_\sigma \varepsilon^\sigma,$$

où $\sigma = 3N/2 - 1$ et B_σ est indépendant de ε. En portant cette expression dans (10.4) on trouve

$$dW(X) = CB_\sigma\, (E - H_1)^\sigma\, dX. \tag{10.5}$$

Si on fait croître indéfiniment les dimensions du thermostat, on doit passer à la limite $\sigma \to \infty$, l'énergie totale E du système Σ tendant vers l'infini. On supposera néanmoins que le rapport $E/\sigma = \Theta$ reste constant dans le passage à la limite. En exprimant dans (10.5) E en fonction de $\Theta\sigma$ on obtient

$$dW(X) = CB_\sigma E^\sigma \left(1 - \frac{H_1}{\Theta\sigma}\right)^\sigma dX.$$

En passant à la limite ($\sigma \to \infty$) et en remarquant que $\lim (1 - x/\sigma)^\sigma = e^{-x}$, on obtient

$$dW(X) = dX \lim CB_\sigma E^\sigma \left(1 - \frac{H_1}{\Theta\sigma}\right)^\sigma = dX \frac{e^{-H_1/\Theta}}{Z}, \qquad (10.6)$$

où on a introduit la notation $\lim\limits_{\sigma\to\infty} CB_\sigma E^\sigma = 1/Z$.

En introduisant pour la constante de normalisation Z la notation

$$Z = e^{-\Psi/\Theta} = \int e^{-H_1/\Theta}\, dX \qquad (10.7)$$

et en rejetant l'indice 1 auprès de H (puisqu'on n'aura plus à considérer le système Σ_2) on obtient l'expression de la probabilité des états du système Σ_1 [avec la fonction de Hamilton $H(X)$], à savoir:

$$dW(X) = \exp\left\{\frac{\Psi - H(X)}{\Theta}\right\} dX. \qquad (10.8)$$

C'est la *distribution* dite *canonique*; la constante Θ est appelée *module* de la distribution.

On a démontré ainsi qu'une petite partie d'un grand système caractérisé par une distribution microcanonique présente une distribution canonique des probabilités d'états. Ce théorème, appelé souvent *théorème de Gibbs*, n'est juste que si l'énergie du système tout entier se compose additivement de l'énergie d'une petite partie et de l'énergie du système restant, de sorte qu'on peut négliger leur énergie d'interaction mutuelle. On a démontré le théorème pour le cas particulier où le « grand » système était un gaz, mais on peut le démontrer pour le cas général *).

La probabilité d'un certain état pour un système en thermostat pour une distribution canonique doit être interprétée, comme cela découle de sa déduction, comme la probabilité dans une distribution microcanonique, c'est-à-dire comme le *temps de séjour relatif* dans cet état.

En intégrant (10.8) sur la couche comprise entre les surfaces d'énergie constante $H(X) = E$ et $H(X) = E + dE$, on trouve la probabilité pour que l'énergie du système soit comprise entre E et $E + dE$:

$$dW(E) = \int\limits_{H(X)=E}^{H(X)=E+dE} \exp\left\{\frac{\Psi - H(X)}{\Theta}\right\} dX = \exp\left\{\frac{\Psi - E}{\Theta}\right\} \Omega(E)\, dE.$$

*) La démonstration du théorème pour le cas général est donnée, par exemple, dans les ouvrages suivants: Khintchine A. Y., *Fondements mathématiques de la mécanique statistique*, Moscou, Gostekhizdat, 1943 (en russe), et les compléments rédigés par Kroutkov Y. A. à la traduction russe du livre de Lorentz H. A., *Les théories statistiques en thermodynamique*, 1916.

$\Omega(E)\,dE$ désigne ici, comme ci-dessus, le volume de phase de la couche comprise entre $H(X) = E$ et $H(X) = E + dE$. Il s'ensuit que le système considéré peut posséder non pas une seule énergie déterminée, mais plusieurs valeurs de l'énergie, et ce avec une probabilité déterminée; cela tient à la possibilité d'échange d'énergie entre le système et le « thermostat » qui l'entoure.

Si le nombre de degrés de liberté est très grand, les écarts relatifs de l'énergie du système par rapport à sa valeur moyenne, i.e. ses *fluctuations*, seront très petits. Pour le démontrer, considérons le cas particulier d'un système dont l'énergie $H(X)$ se compose additivement des énergies des particules séparées (en négligeant l'énergie de leur interaction mutuelle), notamment le cas des gaz parfaits pour lesquels

$$H(X) = \sum_{i=1}^{N} H_i(X_i)$$

et

$$dW(X) = \exp\left\{\frac{\Psi - H_1(X_1) - \ldots - H_N(X_N)}{\Theta}\right\} dX_1 \ldots dX_N,$$

où $X_1, X_2, \ldots, X_N$ dénotent l'ensemble des coordonnées et des impulsions de chacune des N particules. La probabilité $dW(X)$ se présente sous la forme d'un produit de fonctions ne dépendant que de l'état des particules séparées, i.e.

$$dW(X) = dw(X_1) \ldots dw(X_N),$$

les états des particules séparées étant statistiquement indépendants les uns des autres.

Les écarts (ou « fluctuations ») de l'énergie du système par rapport à la moyenne seront

$$\Delta H = H - \bar{H} = \sum_{i=1}^{N} \{H_i(X_i) - \overline{H_i(X_i)}\} = \sum_{i=1}^{N} \Delta H_i.$$

Le carré moyen des fluctuations est égal à

$$\overline{\Delta H^2} = \sum_{i \neq k} \overline{\Delta H_i \Delta H_k} + \sum_{i=1}^{N} \overline{\Delta H_i^2}. \tag{10.9}$$

Mais comme les états des différentes particules sont statistiquement indépendants les uns des autres, on a

$$\overline{\Delta H_i \Delta H_k} = \overline{\Delta H_i}\,\overline{\Delta H_k} = 0,$$

puisque

$$\overline{\Delta H_i} = 0.$$

De ce fait, la première somme s'élimine de (10.9). En remarquant encore que du fait que les particules sont identiques, tous les $\overline{\Delta H_i^2}$

sont égaux entre eux, on obtient

$$\overline{\Delta H^2} = \overline{N\Delta H_i^2} \quad \text{(pour } i \text{ quelconque).}$$

Le plus pratique est de caractériser les écarts par leur valeur relative $\Delta H/H$. Par conséquent, le carré moyen des *fluctuations relatives* de l'énergie s'exprime par

$$\frac{\overline{\Delta H^2}}{\overline{H^2}} = \frac{N\overline{\Delta H_i^2}}{\overline{(NH_i)^2}} = \frac{\overline{\Delta H_i^2}}{N\overline{H_i^2}} ;$$

ce carré moyen tend évidemment vers zéro à mesure que le nombre N de particules augmente [18].

§ 11. Fonctions et égalités thermodynamiques

On se propose de montrer qu'on peut déduire des propositions générales de la théorie statistique les principales équations de la thermodynamique des transformations *quasi statiques* (i.e. des transformations infiniment lentes, *réversibles*). On montrera notamment que la grandeur Θ (« module des distributions canoniques ») est égale à la *température absolue* du thermostat, repérée en certaines unités de mesure, et que Ψ représente l'*énergie libre* du système considéré. Il s'ensuit que, connaissant la structure moléculaire du système, on arrive à calculer ses fonctions thermodynamiques.

Commençons par récapituler les principales propositions de la thermodynamique des transformations quasi statiques (i.e. infiniment lentes, réversibles).

1. Pour les transformations infiniment lentes, l'expression

$$dE + A_1 da_1 + \ldots + A_l\, da_l$$

(où E est l'énergie interne du système et $A_1, A_2, \ldots, A_l$ sont les valeurs d'équilibre des forces généralisées correspondant aux paramètres extérieurs $a_1, a_2, \ldots, a_l$) a un facteur intégrant, quel que soit le nombre de variables a_l.

2. Parmi les différents facteurs intégrants de cette expression, il en est un qui *ne dépend que de la température*. L'inverse de ce facteur porte le nom de température absolue T. D'une façon générale, quelle que soit l'échelle utilisée, on appelle température une fonction quelconque de l'énergie et des paramètres extérieurs, jouissant de la propriété d'avoir la même valeur pour des corps se trouvant en équilibre, même si ces corps sont soumis à l'action d'un champ de forces extérieures arbitraire mais constant.

3. L'entropie S du système est définie par l'égalité

$$T\, dS = dE + A_1 da_1 + \ldots + A_l da_l. \tag{11.1}$$

L'entropie est une fonction d'état du corps et peut être exprimée, par exemple, en fonction de E, a_1, a_2, . . ., a_l.

4. On appelle énergie libre la fonction d'état définie par

$$\Psi = E - TS. \tag{11.2}$$

Si Ψ est donné en fonction de T, a_1, a_2, . . ., a_l, on l'appelle « fonction caractéristique » de ce choix de variables indépendantes; cela signifie que par différentiation de cette fonction on peut trouver les expressions de E, A_l, S. En effet, en résolvant (11.2) par rapport à S et en substituant l'expression ainsi obtenue dans (11.1) il vient

$$d\Psi = \frac{\Psi - E}{T}\, dT - A_1 da_1 - \ldots - A_l da_l. \tag{11.3}$$

Cette relation est équivalente aux relations

$$T\frac{\partial \Psi}{\partial T} = \Psi - E, \tag{11.4}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} = -A_k, \quad k = 1, 2, \ldots, l. \tag{11.5}$$

Notons que les quantités A_1, A_2, . . ., A_l et E entrant dans toutes ces relations se rapportent à l'*état d'équilibre* et de ce fait les A_k sont des *valeurs moyennes* que l'on doit dénoter par $\overline{A}_k$. Dans le cas d'un système non isolé, on doit aussi entendre par A_k la valeur moyenne $\overline{A}_k$.

Considérons maintenant un système dans le thermostat, dont la probabilité de se trouver dans un certain état est donnée par la distribution canonique faisant intervenir les paramètres indépendants Θ, a_1, a_2, . . ., a_l. (La fonction de Hamilton du système dépend des paramètres extérieurs a_k.) Supposons que seule l'énergie potentielle

$$U = U(q, a_1, a_2, \ldots, a_l)$$

dépend des paramètres extérieurs, l'énergie cinétique en étant indépendante. L'énergie potentielle inclut évidemment non seulement l'énergie potentielle réciproque des différentes parties du système, mais encore l'énergie de son interaction avec les corps extérieurs dont les positions sont données par les paramètres a_1, a_2, . . ., a_l.

Dans l'exemple analysé au § 1, U inclut l'énergie d'interaction des molécules avec les parois du récipient. La quantité Ψ figurant dans la distribution canonique, étant définie par l'égalité (10.7), dépend donc, elle aussi, des paramètres Θ, a_1, a_2, . . ., a_l. Les valeurs moyennes de n'importe quelles fonctions de q et p, i.e. les valeurs d'équilibre de n'importe quels paramètres intérieurs, sont aussi fonctions de Θ, a_1, a_2, . . ., a_l. Θ peut servir de mesure de la température dans une certaine échelle de température. Pour le prouver, divisons le système Σ_X considéré en deux parties: Σ_Y et Σ_Z, de sorte que $dX = dY\, dZ$. En supposant que leurs énergies se composent additivement: $H(X) = H_1(Y) + H_2(Z)$, la probabilité d'un

état donné du système Σ_Y sera donnée, en vertu du théorème de composition des probabilités, par

$$w_1(Y)\,dY = dY \int \exp\left\{\frac{\Psi - H}{\Theta}\right\} dZ =$$
$$= dY \exp\left\{-\frac{H_1(Y)}{\Theta}\right\} \int \exp\left\{\frac{\Psi - H_2(Z)}{\Theta}\right\} dZ = \exp\left\{\frac{\Psi_1 - H_1(Y)}{\Theta}\right\} dY,$$

où

$$\exp\left\{\frac{\Psi_1}{\Theta}\right\} = \int \exp\left\{\frac{\Psi - H_2(Z)}{\Theta}\right\} dZ.$$

On trouve de même pour la deuxième partie du système

$$w_2(Z)\,dZ = \exp\left\{\frac{\Psi_2 - H_2(Z)}{\Theta}\right\} dZ.$$

On a obtenu ainsi pour chacune des deux parties du système des distributions canoniques de même module Θ. Il s'ensuit que lorsqu'on se trouve en présence de deux parties d'un seul système, susceptibles d'échanger de l'énergie, Θ a la même valeur, ce qui signifie que Θ jouit de la principale propriété de la température.

Considérons maintenant une transformation qui s'accompagne d'une variation des paramètres extérieurs et de l'état du thermostat, donc d'une variation de Θ. Posons que ces variations soient tellement lentes qu'on puisse considérer ces quantités comme constantes pendant le temps nécessaire pour prendre la moyenne. (Pour que cette condition soit vérifiée, il suffit de poser, par exemple, $a_k = a_k^0 + \lambda t$, de sorte que pour $\lambda \to 0$, $da_k/dt = \lambda \to 0$, et de poser que le temps T pendant lequel on prend les moyennes soit égal à $T = T_0/\sqrt{\lambda}$, de sorte que pour $\lambda \to 0$, $T \to \infty$, mais la variation que subit a_k pendant cet intervalle de temps sera égale à $\Delta a_k = \lambda T = T_0\sqrt{\lambda} \to 0$.)

Pour une telle transformation, composons l'expression

$$\overline{dE} + \sum \overline{A}_k\, da_k. \tag{11.6}$$

La force généralisée s'exerçant dans le sens du paramètre a_k est égale à

$$A_k = -\frac{\partial U}{\partial a_k} = -\frac{\partial H}{\partial a_k}.$$

Les valeurs moyennes de E et A_k sont respectivement égales à

$$\overline{E} = \int H\,dW = \int H(X, a)\, e^{(\Psi - H)/\Theta}\, dX, \tag{11.7}$$

$$\overline{A}_k = \int A_k\, dW = -\int \frac{\partial H}{\partial a_k}\, e^{(\Psi - H)/\Theta}\, dX. \tag{11.8}$$

Transformons l'expression de A_k. Puisque

$$-\frac{\partial H}{\partial a_k} e^{(\Psi-H)/\Theta} = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} e^{-H/\Theta},$$

on a

$$\overline{A}_k = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} \int e^{-H/\Theta}\, dX.$$

En remarquant que

$$\int e^{-H/\Theta}\, dX = e^{-\Psi/\Theta}, \tag{11.9}$$

on obtient

$$\overline{A}_k = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} e^{-\Psi/\Theta} = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \tag{11.10}$$

Transformons de la même façon l'expression de $\overline{E}$. Pour ce faire on utilisera la relation

$$He^{(\Psi-H)/\Theta} = \Theta^2 e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-H/\Theta},$$

ainsi que les relations (11.7) et (11.9). On obtient alors

$$\overline{E} = \int He^{(\Psi-H)/\Theta}\, dX = e^{\Psi/\Theta}\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \int e^{-H/\Theta}\, dX = \Theta^2 e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-\Psi/\Theta},$$

ou bien

$$\overline{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}. \tag{11.11}$$

En portant (11.10) et (11.11) dans (11.6), on obtient la relation

$$\overline{dE} + \sum \overline{A}_k da_k = d\Psi - d\left(\Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}\right) - \sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_k} da_k = -\Theta d\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}\right), \tag{11.12}$$

qui montre que $1/\Theta$ est le facteur intégrant du premier membre. On a déjà établi que Θ caractérisait la température du thermostat, et comme $1/\Theta$ est le facteur intégrant de l'expression (11.6), on arrive à la conclusion que Θ est la température absolue mesurée en certaines unités *). En notant T la température absolue en kelvins on a

$$\Theta = kT, \tag{11.13}$$

où k est la *constante de Boltzmann*. On verra au § 12 que $k = 1{,}38 \times \times 10^{-23}$ J/K.

*) On laisse au lecteur le soin de démontrer que Θ est un seul facteur intégrant qui, dépendant de la température, ne dépend pas de a_k [19]. (On notera que $\partial A_k/\partial\Theta \neq 0$.)

En identifiant (11.1) et (11.12) on trouve

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = -\frac{S}{k}. \tag{11.14}$$

L'égalité (11.11) donne maintenant

$$\Psi = \overline{E} - TS. \tag{11.15}$$

Il s'ensuit que Ψ représente l'énergie libre du système considéré. Les égalités (11.10) coïncident avec les égalités (11.5).

L'énergie libre étant une *fonction thermodynamique caractéristique*, la solution de nombreux problèmes se ramène au calcul de l'énergie libre. Selon (11.9) l'énergie libre est égale à

$$\Psi = -\Theta \ln \int e^{-H(X)/\Theta}\, dX. \tag{11.16}$$

Pour pouvoir calculer l'énergie libre, on doit calculer l'intégrale

$$Z = \int e^{-H(X)/\Theta}\, dX, \tag{11.17}$$

que l'on appelle *intégrale d'états* ou *intégrale statistique* [20].

En intégrant dans (11.17) d'abord sur la couche de l'espace des phases comprise entre les surfaces d'énergie constante E et $E + dE$, on peut évidemment, en introduisant la fonction $\Omega(E)$, écrire l'intégrale statistique sous la forme d'une intégrale simple:

$$Z = \int_{E_{\min}}^{\infty} e^{-E/\Theta} \Omega(E)\, dE. \tag{11.18}$$

On notera que si l'énergie du système se compose additivement des énergies de particules individuelles identiques, on a

$$H(X) = \sum_{i=1}^{N} H_1(X_k),$$

où X_k dénote l'ensemble des coordonnées et des impulsions d'une k-ième particule et H_1 est l'hamiltonien d'une particule; dans ce cas on a

$$Z = \int \exp\left\{-\frac{H_1(X_1) + \ldots + H_1(X_N)}{\Theta}\right\} dX_1 \ldots dX_N =$$

$$= \int \exp\left\{-\frac{H_1(X_1)}{\Theta}\right\} dX_1 \ldots \int \exp\left\{-\frac{H_1(X_N)}{\Theta}\right\} dX_N = z^N,$$

où $z = \int \exp\{-H_1(X_1)/\Theta\}\, dX_1$ est l'intégrale statistique prise dans l'espace des phases d'une particule (espace μ). Dans ce cas l'énergie libre est égale à

$$\Psi = -\Theta N \ln z.$$

En thermodynamique, l'énergie libre est déterminée à un terme de la forme $C_1\Theta + C_2$ près, où C_1 et C_2 sont des constantes indépendantes de Θ, a_1, a_2, . . ., a_l. Il est facile de s'assurer à l'aide de (11.4) et (11.5) que les expressions de l'énergie et des forces généralisées ne changent pas si on ajoute à Ψ des termes de la forme indiquée. Il s'ensuit qu'aucune autre grandeur déduite de Ψ et possédant une signification physique concrète ne change non plus. Le fait que l'expression $\Psi = E - TS$ est incomplètement déterminée correspond à la présence de constantes arbitraires dans l'énergie E et l'entropie S. On notera que C_1 et C_2 peuvent dépendre du *nombre de particules* contenues dans le système considéré. On peut mettre à profit cette circonstance, autrement dit faire en sorte que l'énergie libre jouisse de la propriété d'*additivité*, c'est-à-dire qu'elle soit proportionnelle au nombre de particules pour une densité donnée du corps.

§ 12. Application de la statistique classique à l'étude d'un gaz parfait monoatomique

Les résultats obtenus ci-dessus seront appliqués tout d'abord à un gaz parfait monoatomique. On admettra que les molécules du gaz n'interagissent pas entre elles et que l'état de chacune des N molécules n'est caractérisé que par sa position spatiale et les impulsions correspondantes. Le système possède donc $3N$ degrés de liberté. La surface d'énergie de ce système a déjà été examinée au § 1.

Pour pouvoir déterminer les grandeurs thermodynamiques caractérisant le gaz, on doit commencer par calculer l'intégrale statistique Z.

La fonction de Hamilton du gaz est

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^{N} (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2) + \sum_{k=1}^{N} U(x_k, y_k, z_k). \qquad (12.1)$$

A l'intérieur du récipient contenant le gaz, l'énergie potentielle U est égale à zéro, mais prend de très grandes valeurs positives près des parois. L'intégrale statistique est égale à

$$Z = \int \exp\left\{-\frac{H}{\Theta}\right\} dX = \int \exp\left\{-\frac{U(x_1, y_1, z_1)}{\Theta}\right\} dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots$$
$$\ldots \int \exp\left\{-\frac{U(x_N, y_N, z_N)}{\Theta}\right\} dx_N\, dy_N\, dz_N \times$$
$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_{1x}^2}{2m\Theta}\right\} dp_{1x} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_{Nz}^2}{2m\Theta}\right\} dp_{Nz}.$$

Dans les intégrales sur les coordonnées des points intérieurs on a $U = 0$. Au voisinage des parois, U augmente et $e^{-U/\Theta}$ tend vers zéro. Il

s'ensuit que

$$\int\int\int \exp\left\{-\frac{U(x_k, y_k, z_k)}{\Theta}\right\} dx_k\, dy_k\, dz_k = \int\int\int_V dx_k\, dy_k\, dz_k = V,$$

V étant le volume du récipient.

Chacune des intégrales de la forme $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-p_{1x}^2/2m\Theta\}\, dp_{1x}$ est égale à $(2m\Theta)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\xi^2\}\, d\xi = (2\pi m\Theta)^{1/2}$. Par conséquent,

$$Z = V^N (2\pi m\Theta)^{3N/2}.$$

Conformément à ce qui a été dit à la page 208, l'intégrale statistique Z du gaz est égale à l'intégrale statistique d'une seule particule $z = V(2\pi m\Theta)^{3/2}$ élevée à la puissance N:

$$\Psi = -\Theta \ln Z = -N\Theta \ln V - \frac{3N\Theta}{2} \ln \Theta - \frac{3N\Theta}{2} \ln 2\pi m. \qquad (12.2)$$

A l'aide de (11.10) on obtient l'équation d'état

$$\bar{p} = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = \frac{N\Theta}{V}. \qquad (12.3)$$

En utilisant (11.11) on trouve l'expression de l'énergie

$$\bar{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = \frac{3N\Theta}{2}. \qquad (12.4)$$

La formule (12.3) représente évidemment l'équation de Clapeyron. Si on a affaire à une mole de gaz, N est la *constante d'Avogadro* égale à $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mole^{-1}, et par conséquent

$$N\Theta = RT.$$

Comme $R = 8{,}31$ J/(mole·K), on tire de

$$\Theta = \frac{RT}{N} = kT \qquad (12.5)$$

$k = R/N = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K. C'est la *constante* dite *de Boltzmann*. On a déterminé ainsi le facteur qui restait encore indéterminé dans la relation $\Theta = kT$, où Θ est la température donnée en unités énergétiques. On déduit aussitôt de (12.4) la capacité calorifique du gaz:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3Nk}{2} = \frac{3}{2} R. \qquad (12.6)$$

Les théorèmes généraux qui ont été précédemment démontrés permettent de trouver pour notre gaz, outre les relations thermodynamiques générales, la distribution des vitesses des molécules. On

peut en effet assimiler chacune des molécules au système étudié et faire figurer toutes les autres dans le thermostat. Par suite, la probabilité pour qu'une molécule donnée ait des impulsions et des coordonnées comprises dans les intervalles donnés

$$(p_x,\ p_x + dp_x;\ p_y,\ p_y + dp_y;\ p_z,\ p_z + dp_z;$$
$$x,\ x + dx;\ y,\ y + dy;\ z,\ z + dz)$$

est donnée par la distribution canonique

$$dW = C \exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right\} dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz;$$

en y remplaçant les impulsions p_x, p_y, p_z par les vitesses $\xi = p_x/m$,

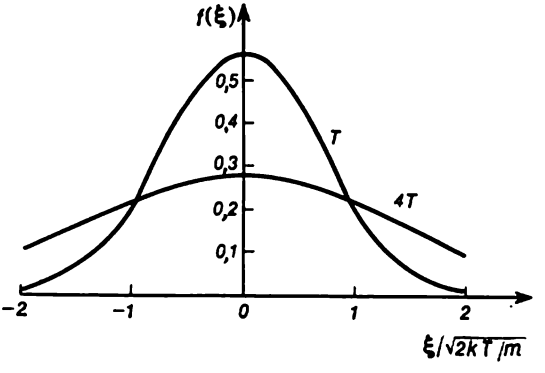


Fig. 6

etc., et en déterminant C de la condition de normalisation, on obtient

$$dW = \frac{1}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}{2kT}\right\} d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz. \quad (12.7)$$

C'est la *distribution des vitesses d'après la loi de Maxwell.* La figure 6 représente le graphe de la fonction

$$f(\xi) = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\xi^2}{kT}\right\}$$

pour deux valeurs de T se trouvant dans le rapport 1 : 4.

En intégrant (12.7) sur une couche sphérique dans l'espace des vitesses, i.e. sur tous les ξ, η, ζ vérifiant l'inégalité

$$v < \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} < v + dv,$$

ainsi que sur tous les x, y, z, on obtient la probabilité $dW(v)$ pour que la valeur absolue de la vitesse soit comprise entre v et $v + dv$:

$$dW(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} v^2\, dv = F(v)\, dv. \quad (12.8)$$

La figure 7 représente le graphe de $F(v)$ pour les mêmes valeurs de T que plus haut.

Il importe de bien distinguer (12.7) et (12.8). La densité de probabilité est évaluée dans (12.7) pour l'*unité de volume* de l'espace des phases et présente un maximum pour $\xi = \eta = \zeta = 0$. D'autre part, dans (12.8), la densité de probabilité est rapportée à un *intervalle de*

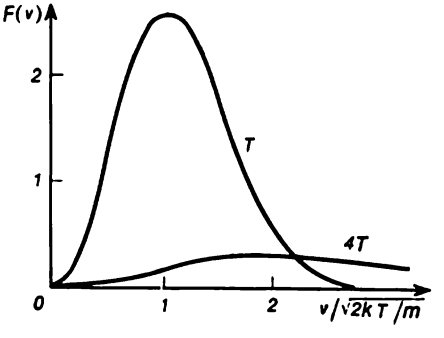


Fig. 7

vitesses égal à l'unité ; elle croît d'abord avec la vitesse, puisque les volumes des couches sphériques dans l'espace des vitesses augmentent, atteint un maximum pour $v = v_m = \sqrt{2kT/m}$ et décroît ensuite. La valeur v_m correspondant à son maximum est la *vitesse la plus probable*.

A l'aide de (12.8) on détermine la valeur de la vitesse *quadratique moyenne* :

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2\, dW(v) =$$

$$= \int_0^\infty v^4 \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv \left[\int_0^\infty v^2 \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv\right]^{-1} = \frac{3kT}{m} \qquad (12.9)$$

On a donc

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2} v_m^2.$$

Remarquons encore que la vitesse qudratique moyenne est liée à la vitesse a du son dans le gaz par une relation simple. D'après la formule de Laplace

$$a = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\frac{p}{\rho}} = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\frac{RT}{M}},$$

où M est la masse molaire du gaz. Comme $R/M = k/m$, on a évidemment

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3C_v/C_p}\, a.$$

Pour des gaz différents le rapport C_p/C_v des capacités calorifiques varie de 1,2 à 1,66. Il s'ensuit que $\sqrt{\overline{v^2}}$ et a sont du même ordre de grandeur. La vitesse quadratique moyenne $\sqrt{\overline{v^2}}$ est près de 1,5 fois plus grande que a. Pour les gaz monoatomiques, C_p/C_v est égal à 1,66 (voir § 17), de sorte que

$$\sqrt{\overline{v^2}} = 3a/\sqrt{5} = 1{,}34a.$$

§ 13. Distribution de Maxwell-Boltzmann pour les systèmes à énergie additive

Pour tout système dont l'énergie est égale à la somme des énergies des particules séparées, la distribution de celles-ci est analogue à la distribution de Maxwell et on l'appelle *distribution de Maxwell-Boltzmann*. Pour établir cette distribution, on peut utiliser à nouveau le procédé où le « système » est constitué par une seule particule, toutes les autres (dont le nombre est très grand) faisant office de thermostat. La probabilité des états de la particule choisie pour système (disons que c'est la première particule), lorsque les états de toutes les autres sont arbitraites, sera donnée par la distribution canonique

$$dW(X_1) = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{H(X_1)}{\Theta}\right\} dX_1, \tag{13.1}$$

où X_1 désigne l'ensemble des coordonnées et des impulsions d'une seule particule, dX_1 le produit de leurs différentielles, $H(X_1)$ l'énergie de la particule considérée. La valeur de la constante doit être trouvée à l'aide de la condition de normalisation et dépend de Θ.

On peut déduire aussi l'expression (13.1) de la distribution canonique établie pour la totalité du gaz (i.e. pour l'ensemble de toutes les particules):

$$dW(X_1, X_2, \ldots, X_N) = \\ = \exp\left\{\frac{\Psi - H(X_1) - H(X_2) - \ldots - H(X_N)}{\Theta}\right\} dX_1\, dX_2 \ldots dX_N.$$

Pour trouver la probabilité de l'état de la première particule (les états de toutes les autres particules étant quelconques), qui est égale à

$$dW(X_1) = \int_{N-1} \ldots \int dW(X_1, X_2, \ldots, X_N),$$

on doit intégrer le second membre sur les variables $X_2, X_3, \ldots, X_N$ déterminant les états de la 2e, 3e, ..., N-ième particule. On retrouve alors l'expression (13.1).

On peut formuler différemment le théorème de la distribution de Maxwell-Boltzmann: le nombre moyen $\overline{dn\,(X_1)}$ de particules se trouvant dans un état donné est égal à $N\,dW\,(X_1)$ *). On trouve à l'aide de (13.1)

$$\overline{dn} = N\,\text{const}\cdot\exp\left\{-\frac{H}{\Theta}\right\}dX_1. \tag{13.2}$$

Il importe de noter que les expressions (13.1) et (13.2) ont des significations différentes. En se remémorant que la probabilité d'un état représente le temps de séjour du système dans cet état, l'expression (13.1) caractérise le temps de séjour d'une particule donnée (la première par exemple) dans l'état dX_1, tandis que l'expression (13.2) donne le nombre moyen (dans le temps) de particules se trouvant dans l'état considéré. Ces deux énoncés sont parfaitement équivalents tant qu'on reste dans le cadre da la statistique *classique*.

Si le gaz contient des particules d'espèces différentes (c'est le cas d'un mélange de gaz), si les nombres totaux des particules d'espèces différentes N_1, N_2, . . ., sont donnés et si l'éventualité des réactions chimiques est exclue, l'expression (13.1) s'applique aux particules de toutes les espèces, tandis que l'expression (13.2) sera évidemment remplacée par les expressions

$$\overline{dn_1\,(X)} = N_1C_1\exp\left\{-\frac{H_1(X)}{\Theta}\right\}dX,$$

$$\overline{dn_2\,(Y)} = N_2C_2\exp\left\{-\frac{H_2(Y)}{\Theta}\right\}dY,\ \ldots,$$

où X, Y, . . . dénotent les états (ensemble des coordonnées et des impulsions) d'une particule de la première, deuxième, etc., espèce, $H_1\,(X)$, $H_2\,(Y)$, . . . les énergies correspondantes d'une particule des différentes espèces et $\overline{dn_1\,(X)}$, $\overline{dn_2\,(Y)}$, . . . les nombres moyens de particules se trouvant dans ces états.

---

*) Démontrons cette relation, quoiqu'elle est presque évidente. Posons que $\chi\,(X_k) = 1$ lorsque le point de phase de la k-ième molécule se trouve à l'intérieur de dX_1, et que $\chi\,(X_k) = 0$ si son point de phase se trouve hors de dX_1; on a alors

$$dn = \sum_{k=1}^{N}\chi\,(X_k),\quad \overline{dn} = \sum_{k=1}^{N}\overline{\chi\,(X_k)}.$$

Or

$$\overline{\chi\,(X_k)} = 1\cdot dW\,(X_1) + 0\cdot[1 - dW\,(X_1)] = dW\,(X_1),$$

où $dW\,(X_1)$ est la probabilité pour que la molécule tombe dans dX_1. Par conséquent,

$$\overline{dn\,(X_1)} = \sum_{k=1}^{N}\overline{\chi\,(X_k)} = \sum_{k=1}^{N}dW\,(X_1) = N\,dW\,(X_1).$$

A titre d'exemple, considérons un mélange de gaz soumis au champ de pesanteur. Dans ce cas

$$H_1 = \frac{p^2}{2m_1} + m_1 gz,$$

où p est l'impulsion de la particule, m_1 la masse de la particule du premier gaz, z la coordonnée cartésienne verticale de la particule. On a alors

$$\overline{dn_1(p, z)} = N_1 C_1 \exp\left\{-\frac{p^2}{2m_1\Theta} - \frac{m_1 gz}{\Theta}\right\} dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz.$$

Pour une particule du deuxième gaz on aura de même

$$\overline{dn_2(p, z)} = N_2 C_2 \exp\left\{-\frac{p^2}{2m_2\Theta} - \frac{m_2 gz}{\Theta}\right\} dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz.$$

Après avoir intégré sur les impulsions, on retrouve la « formule barométrique » pour les concentrations $\nu_1 = \frac{\overline{dn_1}}{dx\, dy\, dz}$ des constituants du mélange gazeux :

$$\nu_1 = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{m_1 gz}{kT}\right\} = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{M_1 gz}{RT}\right\},$$

où M_1 est la masse molaire du premier gaz. Cette formule montre que les gaz de plus grandes masses molaires se rassemblent surtout en bas, tandis que les gaz légers se propagent jusqu'aux plus grandes altitudes. Comme la distribution réalisée caractérise un état d'équilibre thermodynamique, la température T est constante et indépendante de l'altitude.

La vitesse moyenne des particules liée à la température par la relation (12.9) est également indépendante de l'altitude. On a émis des doutes quant à la justesse de cette assertion, ce qui revenait à mettre en doute le second principe de la thermodynamique qui justifie cette assertion. Ces réfutations s'appuyaient sur certaines « considérations de bon sens ». Avec la montée à l'altitude z, l'énergie cinétique de chaque particule doit diminuer conformément à l'équation :

$$\frac{mv^2}{2} - \frac{mv_0^2}{2} = -mgz.$$

On en concluait que l'énergie cinétique moyenne des particules (et donc la température) devait être plus petite à grande altitude. Cette conclusion, qui implique la possibilité de réaliser un perpetuum mobile de seconde espèce, résulte d'un malentendu. En effet, les molécules lentes se trouvant à basse altitude ne possèdent pas une énergie cinétique suffisante pour pouvoir aller se placer à haute altitude. A une altitude z ne parviendront que les molécules pour lesquelles $mv_0^2/2 \geqslant mgz$. Par conséquent, dans le calcul de la moyenne, les molécules les plus lentes se trouvent automatiquement éliminées

et l'énergie cinétique moyenne sera la même en bas et en haut, comme le prouve un calcul simple *).

On notera aussi que lorsqu'on ne peut pas négliger les forces d'interaction mutuelle entre les particules, la formule de Boltzmann (13.2) cesse en général d'être valable, puisque dans ce cas l'énergie d'une particule individuelle n'est pas une grandeur déterminée par suite de l'existence d'une énergie d'interaction entre les particules.

Dans certains cas, les forces s'exerçant sur une particule peuvent être assimilées, de façon approchée, à des forces extérieures (en posant que la distribution de toutes les autres particules est donnée). On peut alors utiliser la formule de Boltzmann (13.2) pour la distribution des particules suivant les vitesses et les coordonnées en tant que formule approchée. Par contre, l'expression pour la distribution de Maxwell suivant les vitesses reste valable dans tous les cas, i.e. pour les liquides et les solides. En effet, puisque l'énergie cinétique est toujours égale à la somme des énergies cinétiques des particules individuelles, les considérations ci-dessus restent en vigueur dans tous les cas si on n'envisage que la distribution suivant les vitesses.

Problèmes

1. Trouver l'énergie libre, l'équation d'état, l'énergie totale et la capacité calorifique d'un gaz parfait polyatomique. On admettra qu'aucune interaction mutuelle ne s'exerce entre les molécules, que chaque molécule possède ν degrés de liberté et que l'énergie potentielle d'interaction des atomes dans les molécules est une fonction arbitraire des coordonnées déterminant l'état des molécules. Démontrer que dans ce cas l'équation d'état est l'équation de Clapeyron et l'énergie ne dépend que de la température.

2. Appliquer la méthode de la distribution canonique à un gaz contenu dans un récipient cylindrique et soumis à l'action du champ de pesanteur. Utiliser en qualité de paramètres extérieurs les coordonnées des parois (planes) supérieure et inférieure du récipient. Calculer les pressions s'exerçant sur ces parois et démontrer qu'elles sont liées entre elles par la formule barométrique.

§ 14. La pression considérée comme paramètre extérieur

Dans l'étude du gaz parfait, on a adopté pour paramètres extérieurs les coordonnées des parois du récipient ou bien le volume de celui-ci, qui dépend des coordonnées. On se propose de montrer que ce même problème peut être traité d'une autre façon en considérant un gaz contenu dans un récipient à paroi mobile, i.e. dans un cylindre fermé par un piston mobile, et en adoptant en qualité de paramètre extérieur la *charge appliquée au piston*. Dans ces conditions, le système étudié est composé du gaz et du piston. Posons que le cylindre contenant le gaz est fermé par un piston dont la section droite

*) On trouvera une démonstration particulièrement évidente dans Ehrenfest P., Z. f. Phys., 1923, ainsi que Hertzfeld K., *Kinetische theorie der Materie*, ch. I, § 7.

est égale à l'unité et à laquelle est appliquée une force constante telle qu'une charge P.

L'état du système est déterminé par les coordonnées $x_1, y_1, z_1, \ldots$ $\ldots, x_N, y_N, z_N$ et par les impulsions $p_{1x}, \ldots, p_{Nz}$ des molécules du gaz et par une seule coordonnée du piston que l'on repère par rapport au fond du cylindre et que l'on désigne par V (avec la section choisie du cylindre cette coordonnée est égale au volume du récipient); dénotons par p_V l'impulsion correspondante. La force P joue le rôle de paramètre extérieur. Pour augmenter la force P on doit fournir un travail égal à l'accroissement de l'énergie potentielle de la force P (par exemple en élevant un poids supplémentaire dP que l'on pose sur le piston). Le travail du système est alors égal à $-VdP$ et la « force » généralisée moyenne correspondante à $-\overline{V}$. La fonction de Hamilton de notre système est de la forme

$$H' = H + PV + p_V^2/2M, \tag{14.1}$$

où H se rapporte au gaz et se présente sous la même forme qu'au § 12 [formule (12.1)], PV est l'énergie potentielle de la charge et $p_V^2/2M$ son énergie cinétique.

Calculons l'intégrale statistique. Elle est égale à

$$Z' = \int dV \int dp_V \int \exp\left\{-\frac{H+PV+p_V^2/2M}{\Theta}\right\} dx_1 \ldots$$
$$\ldots dz_N\, dp_{1x} \ldots dp_{Nz}.$$

L'intégration sur $dx_1, \ldots, dp_{Nz}$ s'effectue comme plus haut et fournit exactement la même valeur de Z qu'au § 12:

$$Z = \exp\left\{-\frac{\Psi(V, \Theta)}{\Theta}\right\} = V^N (2\pi m\Theta)^{3N/2}.$$

Par suite

$$Z' = \int dV \int dp_V \exp\left\{-\frac{PV+p_V^2/2M}{\Theta}\right\} V^N (2\pi m\Theta)^{3N/2} =$$
$$= \sqrt{\frac{M}{m}}\,(2\pi m\Theta)^{(3N+1)/2} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{PV}{\Theta}\right\} V^N\, dV =$$
$$= \sqrt{\frac{M}{m}}\, N!\,(2\pi m)^{(3N+1)/2}\, \Theta^{(5N+3)/2} P^{-(N+1)}. \tag{14.2}$$

L'énergie libre est alors égale à

$$\Psi' = -\Theta \ln Z' = -\Theta\left\{\frac{5N+3}{2} \ln \Theta - (N+1) \ln P + \text{const}\right\}. \tag{14.3}$$

On en déduit

$$\overline{V} = \frac{\partial \Psi'}{\partial P} = \frac{(N+1)\,\Theta}{P}, \tag{14.4}$$

$$\overline{E}' = \overline{H}' = \Psi' - \Theta\,\frac{\partial \Psi'}{\partial \Theta} = \frac{(5N+3)\,\Theta}{2}. \tag{14.5}$$

L'égalité (14.4) donne l'équation de Clapeyron (on peut évidemment négliger l'unité devant N); l'égalité (14.5) exprime l'énergie du système gaz — piston, cette énergie étant confondue ici avec l'enthalpie $\bar{E} + P\bar{V}$, E étant l'énergie du gaz. L'« énergie libre » Ψ' du système gaz — piston est égale au potentiel thermodynamique du gaz $\Phi = \Psi + P\bar{V}$, où Ψ est l'énergie libre du gaz.

L'exemple qui vient d'être considéré montre que la grandeur Ψ que l'on déduit de l'intégrale statistique représente l'énergie libre dans le *sens général* de ce terme, dont les cas particuliers sont l'énergie libre donnée en fonction de Θ et V et le potentiel thermodynamique $\Phi(\Theta, P)$.

§ 15. Théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté

Les théorèmes généraux examinés plus haut ont permis de préciser la signification thermodynamique des grandeurs Ψ et Θ dans la distribution canonique; sous une forme convenable, ces mêmes théorèmes sont valables en statistique quantique. Le *théorème de l'équipartition* que l'on se propose de démontrer n'est valable, lui, qu'en *statistique classique*. Ce théorème permet de donner une interprétation particulièrement simple de la notion de température, qui est alors égale au double de l'énergie cinétique moyenne revenant à chaque degré de liberté. Toutefois, à la différence de la définition générale de la température en tant que module de la distribution canonique, cette interprétation de la température ne vaut qu'en statistique classique; en statistique quantique, une telle interprétation devient impossible. Dans bon nombre de cas, le théorème de l'équipartition permet de déterminer la valeur de l'énergie d'un système en fonction de la température beaucoup plus aisément que par la méthode générale — calcul de l'intégrale statistique et application des relations (11.10) et (11.11). C'est pour cela que ce théorème rend de grands services lorsqu'il s'agit de questions ayant trait à la capacité calorifique des corps.

Supposons que par un choix adéquat des coordonnées on ait réussi à mettre l'énergie cinétique du système sous la forme

$$K = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i^2}{2m_i(q)}, \tag{15.1}$$

où les m_i dépendent de la masse des particules et dépendent généralement aussi des coordonnées. Dans un système de coordonnées rectangulaires, les m_i représentent tout simplement les masses des particules. Mais dans un système de coordonnées sphériques et dans

le cas d'un seul point matériel, on a

$$K=\frac{p_r^2}{2m}+\frac{p_\varphi^2}{2mr^2\sin^2\vartheta}+\frac{p_\vartheta^2}{2mr^2},$$

des sorte que

$$m_r=m,\quad m_\varphi=mr^2\sin^2\vartheta,\quad m_\vartheta=mr^2.$$

Le théorème de l'équipartition affirme que l'énergie cinétique moyenne (i.e. la quantité $p_i^2/2m_i$) revenant à un degré de liberté est la même pour tous les degrés de liberté et ne dépend que de la température, conformément à l'équation

$$\frac{\overline{p_i^2}}{2m_i(q)}=\frac{\Theta}{2}. \tag{15.2}$$

Démontrons une proposition plus générale, i.e. montrons que

$$\frac{1}{2}\overline{p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}}=\frac{\Theta}{2}. \tag{15.3}$$

Il tombe sous le sens que si $H=K+U(q)$ et K est de la forme (15.1) on a $p_i\partial H/\partial p_i=p_i^2/m_i$ et (15.3) se réduit à (15.2).

La moyenne de $p_1\partial H/\partial p_1$ est égale à

$$\overline{p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}}=\int e^{(\Psi-H)/\Theta}p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}\,dq_1\ldots dq_n\,dp_1\ldots dp_n=$$

$$=e^{\Psi/\Theta}\int\underset{2n-1}{\ldots}\int dq_1\ldots dq_n\,dp_2\ldots dp_n\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-H/\Theta}p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}\,dp_1.$$

L'intégrale par rapport à p_1 peut être prise par parties:

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-H/\Theta}p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}\,dp_1=-\Theta\int_{-\infty}^{+\infty}p_1\frac{\partial e^{-H/\Theta}}{\partial p_1}\,dp_1=$$

$$=-\Theta\left[p_1e^{-H/\Theta}\right]_{-\infty}^{+\infty}+\Theta\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-H/\Theta}\,dp_1. \tag{15.4}$$

Comme la quantité $e^{-H/\Theta}$ tend vers zéro pour $p_1\to\pm\infty$ beaucoup plus rapidement (comme $e^{-p_1^2/2m_1}$) que n'augmente p_1, le terme entre crochets s'annule. Donc

$$\overline{p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}}=\Theta\int\underset{2n}{\ldots}\int dq_1\ldots dq_n\,dp_1\ldots dp_n\,e^{(\Psi-H)/\Theta}=\Theta,$$

car, par suite de la normalisation de la probabilité, l'intégrale est égale à l'unité. On a choisi tout arbitrairement la valeur $i=1$. On aurait obtenu le même résultat pour toute autre valeur de i et c'est ce qui démontre l'égalité (15.3).

Pour arriver à la relation (15.3) on n'a nulle part utilisé le fait que p_i était une impulsion. La seule chose qui importe est que l'expression entre crochets figurant dans (15.4) soit égale à zéro. Par conséquent, lorsque H croît assez rapidement avec l'accroissement des coordonnées, les dérivées par rapport aux coordonnées doivent vérifier une égalité analogue à (15.3), à savoir [21]:

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \Theta. \tag{15.5}$$

Cette condition est notamment vérifiée pour l'oscillateur. Pour ce dernier, $H = \frac{1}{2}\left(\frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2\right)$, de sorte qu'on tire de (15.5) $\frac{1}{2}\overline{q\frac{\partial H}{\partial q}} = \frac{m\omega^2}{2}\overline{q^2} = \overline{U} = \frac{\Theta}{2}$.

Si la condition ci-dessus est vérifiée, on démontre aisément que

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = 0, \quad \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_k}} = 0, \tag{15.6}$$

avec $i \neq k$. En effet, en procédant comme ci-dessus, on trouve par exemple

$$\overline{q_2 \frac{\partial H}{\partial q_1}} = \int \underset{2n}{\ldots} \int q_2 \frac{\partial H}{\partial q_1} e^{(\Psi - H)/\Theta} dq_1 \ldots dq_n\, dp_1 \ldots dp_n =$$

$$= -\Theta e^{\Psi/\Theta} \int \underset{2n-1}{\ldots} \int q_2\, dq_2 \ldots dq_n\, dp_1 \ldots dp_n \int \frac{\partial e^{-H/\Theta}}{\partial q_1} dq_1 =$$

$$= -\Theta e^{\Psi/\Theta} \int \underset{2n-1}{\ldots} \int q_2\, dq_2 \ldots dq_n dp_1 \ldots dp_n \left[e^{-H/\Theta}\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

compte tenu de ce que pour $q_1 \to \pm\infty$ $\left[e^{-H/\Theta}\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0$. [On a de même les égalités

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial p_k}} = 0, \quad \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = 0, \tag{15.7}$$

et cela pour n'importe quels i et k, y compris $i = k$ [22].]

§ 16. Valeurs moyennes des produits des coordonnées d'un système exécutant de petites vibrations

Si les énergies potentielle et cinétique d'un système sont des formes quadratiques à coefficients constants, on arrive à l'aide de (15.5) et (15.6) à ramener le calcul des valeurs moyennes $\overline{q_j q_k}$ à un problème statique concernant le même système. Posons que l'énergie potentielle soit de la forme

$$2U = \sum_{jk} b_{jk} q_j q_k \tag{16.1}$$

et qu'elle représente une quantité essentiellement positive, ce qui implique qu'aux valeurs $q_i = 0$ ($i = 1, 2, \ldots, n$) correspond un équilibre stable. On peut récrire les relations (15.5) et (15.6) de la façon suivante:

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = \overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_k}} = \Theta\delta_{ik}, \tag{16.2}$$

où

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases}$$

Compte tenu de (16.2) il vient

$$\sum_{j=1}^{n} b_{jk}\overline{q_i q_j} = \Theta\delta_{ik}. \tag{16.3}$$

En supposant donnée la valeur de l'indice i, on a obtenu un système de n équations servant à la détermination des n quantités $\overline{q_i q_j}$ ($j = 1, 2, \ldots, n$). On obtiendra exactement le même système d'équations lorsqu'on cherche la solution du problème statique suivant: une force constante Θ étant appliquée suivant l'une des coordonnées généralisées q_i, calculer les valeurs de toutes les coordonnées généralisées. Dénotons par Q_k les coordonnées correspondant à l'équilibre imposé par l'action de cette force. Pour les trouver, commençons par écrire les conditions d'équilibre:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)_{q=Q} = \sum_{j=1}^{n} b_{jk}Q_j = \begin{cases} \Theta, & k = i, \\ 0, & k \neq i, \end{cases}$$

ou [23]

$$\sum_{j=1}^{n} b_{jk}Q_j = \Theta\delta_{ik} \tag{16.4}$$

Les équations (16.3) et (16.4) ont une solution unique car les équations homogènes correspondantes ont pour unique solution $Q_s = 0$ pour tous les s puisque, conformément à notre hypothèse, ces valeurs correspondent à un équilibre stable en l'absence de forces extérieures. De ce fait les équations (16.3) et (16.4) ont les mêmes solutions.

En procédant de cette façon, on arrive au résultat suivant. La quantité $\overline{q_i q_k}$ est égale à la valeur d'équilibre de la coordonnée q_k lorsqu'une force Θ s'exerce suivant la direction de la coordonnée i. Ce théorème est utile notamment en théorie du solide.

Examinons, à titre d'exemple, une corde fixée aux deux extrémités aux points $x = 0$ et $x = l$. Adoptons pour coordonnée $q = q(x)$ le déplacement transversal du centre de masse de la section droite de la corde. Si une force transversale Θ s'exerce au point $x = x_2$, à l'équilibre la corde aura la forme d'une ligne brisée au-dessus du point d'application de cette force (ligne en trait continu sur la figure 8). L'équation d'équilibre de la corde est de la forme

$$a^2 \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \Theta\delta(x - x_2),$$

où a^2 dépend de l'élasticité et de la densité de la corde et de l'aire de sa section droite. Il est facile de s'assurer que cette équation a pour solution

$$Q_1 = q(x_1) = \begin{cases} \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_1 (l - x_2), & x_1 \leqslant x_2, \\ \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_2 (l - x_1), & x_1 \geqslant x_2. \end{cases}$$

La valeur moyenne du produit des déplacements dûs à l'agitation thermique

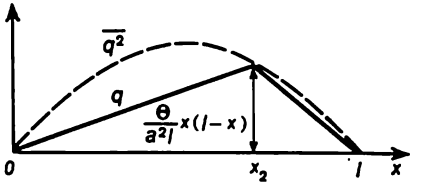


Fig. 8

de la corde s'exprime par

$$\overline{q_1 q_2} = \begin{cases} \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_1 (l - x_2), & x_1 \leqslant x_2, \\ \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_2 (l - x_1), & x_1 \geqslant x_2. \end{cases}$$

Le carré moyen du déplacement ($x_1 = x_2 = x$) est égal à

$$\overline{[q(x)]^2} = \frac{\Theta}{a^2 l} x (l - x).$$

La dépendance de $\overline{q^2}$ avec x est illustrée par la courbe en pointillé (fig. 8).

§ 17. Application de la statistique classique à l'étude de la capacité calorifique des gaz

On se propose d'examiner dans ce paragraphe la question de la capacité calorifique des gaz parfaits mono et polyatomiques (gaz parfaits dans le sens qu'ils sont suffisamment raréfiés pour pouvoir négliger les forces d'interaction mutuelle entre les molécules) et de comparer les résultats auxquels conduit la théorie avec les données expérimentales. On pourra alors tirer des conclusions relatives aux limites de validité de la statistique classique.

Pour traiter la question de la capacité calorifique dans les cas qui seront envisagés ci-après, on utilisera le théorème de l'équipartition afin d'éviter la mise en œuvre toujours laborieuse de la méthode générale de calcul des intégrales de phase.

Pour un gaz monoatomique dont les molécules peuvent être assimilées à des points, on a déjà défini la capacité calorifique C_v

par la formule (12.6). Elle est égale à

$$C_v = \frac{3Nk}{2} = \frac{3}{2} R. \tag{17.1}$$

On arrive exactement au même résultat en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique parmi les degrés de liberté.

Un gaz monoatomique comportant N molécules possède $3N$ degrés de liberté (si on a affaire à une *mole* de gaz, N est le *nombre d'Avogadro*). On ne tient compte que de l'énergie cinétique. A chaque degré de liberté revient une énergie moyenne $\Theta/2 \equiv kT/2$; pour la totalité du gaz, elle est égale à

$$\overline{E} = \frac{3NkT}{2} = \frac{3}{2} RT.$$

On en déduit aussitôt que la capacité calorifique d'une mole de gaz est $C_v = (3/2)\,R$, i.e. 3 cal/(mole·K) puisque

$$R = 1{,}98 \text{ cal/(mole·K)}.$$

En appliquant la relation thermodynamique $C_p = C_v + R$, il vient

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}666. \tag{17.2}$$

L'examen du tableau 2.1 montre que cette valeur coïncide avec les

Tableau 2.1

	T, K	C_p/C_v		T, K	C_p/C_v
Hg	527	1,666	Ne	292	1,64
He	290	1,660	Ar	288	1,65
	93	1,673		93	1,69

résultats des mesures concernant les gaz monoatomiques.

Pour les gaz bi et polyatomiques dont les molécules ont des structures plus compliquées que celles des molécules des gaz monoatomiques, on devra tenir compte de l'énergie cinétique de rotation des molécules, ainsi que de l'énergie potentielle d'interaction mutuelle des atomes dans les molécules et de l'énergie cinétique de leur mouvement relatif.

Voyons d'abord à quels résultats on arrive en supposant que chaque molécule se déplace comme le ferait un corps solide. On n'a à considérer que la rotation d'ensemble de chaque molécule. Chaque molécule possédera alors non plus trois mais ν degrés de liberté.

Si on tient compte de la rotation autour des trois axes de la molécule, on a évidemment $\nu = 6$, mais si on ne tient compte que de la rotation autour de deux axes seulement $\nu = 5$.

Le nombre total de degrés de liberté du gaz est alors égal à $N\nu$; en appliquant le théorème de l'équipartition, on trouve que l'énergie cinétique moyenne du gaz est égale à

$$\bar{E} = \frac{\nu NkT}{2}.$$

On en déduit

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\nu Nk}{2} = \frac{\nu}{2} R, \quad C_p = C_v + R = \left(\frac{\nu}{2} + 1\right) R.$$

Le rapport des capacités calorifiques est égal à

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\nu + 2}{\nu}. \tag{17.3}$$

Ce rapport est d'autant plus petit que le nombre de degrés de liberté de la molécule est grand. Il s'ensuit que pour les particules de structure compliquée pour lesquelles on doit tenir compte encore de l'énergie interne, par exemple de l'énergie de vibration des atomes, le rapport C_p/C_v doit être plus petit que dans le cas de molécules simples. Cette conclusion est qualitativement corroborée par les données expérimentales.

Considérons le cas de gaz biatomiques. Dans les tableaux 2.2 et 2.3 on trouve les données expérimentales.

Pour les gaz biatomiques, le rapport C_p/C_v est voisin de $1{,}40 = 7/5$, ce qui correspond à $\nu = 5$. Une molécule biatomique pourrait avoir cinq degrés de liberté à condition de se présenter sous la forme d'un haltère, c.-à-d. comme si elle était formée de deux points matériels rigidement liés l'un à l'autre. On ne tient pas compte de la rotation autour de l'axe longitudinal et la position de la particule est alors définie par trois coordonnées de son centre de masse et par deux angles qui définissent la direction de l'axe longitudinal. Pour ce modèle, la capacité calorifique serait égale à

$$C_v = \frac{\nu}{2} R = \frac{5}{2} R = 5 \text{ cal/(mole·K)}.$$

Le tableau 2.2 montre qu'aux températures proches de la température ambiante, la valeur expérimentale est peu différente de la valeur théorique. On remarque cependant que la capacité calorifique de l'hydrogène (ainsi que celle d'autres gaz biatomiques) *dépend de la température*, elle augmente avec la température. Cette dépendance de la capacité calorifique avec la température ne se laisse pas interpréter par la théorie classique [24] et qui plus est, ce fait donne lieu à de grandes difficultés de principe.

Tableau 2.2

	T, K	C_p/C_v
H_2	280	1,407
N_2	293	1,398
	92	1,419
O_2	293	1,398
	197	1,411
	92	1,404
CH_4	292	1,320
SO_2	—	1,260

Tableau 2.3

H_2	
T, K	C_v, cal/(mole·K)
35	2,98
100	3,10
290	4,90
600	5,08
1000	5,36
2000	6,06

En théorie classique, pour déterminer la capacité calorifique, il est indispensable de connaître de façon *absolument exacte* le nombre de degrés de liberté. Dans le calcul de l'énergie cinétique moyenne on doit tenir compte *également* de tous les degrés de liberté, quels que soient les mouvements auxquels ils correspondent. Si on considère, par exemple, une molécule biatomique et qu'on assimile les atomes à des points matériels attachés l'un à l'autre par des forces d'interaction et susceptibles de vibrer l'un par rapport à l'autre, on devra tenir compte de l'énergie de ces vibrations à côté des cinq degrés de liberté correspondant au mouvement de translation et de rotation. L'existence d'une liaison rigide entre les atomes (à condition qu'elle ne soit pas *absolument* rigide) impose de tenir compte de l'énergie cinétique des vibrations des atomes exactement de la même façon que de celle de tous les autres degrés de liberté ; dans ce cas, la capacité calorifique se trouve accrue de $(1/2)\,R$. Pour qu'il soit permis de négliger ce degré de liberté, on devrait supposer que la liaison entre les atomes est *absolument* rigide, chose qui est inadmissible, vu que les vibrations des atomes d'une molécule sont parfaitement possibles.

Les difficultés de ce genre apparaissent en fait dans tous les cas. Ainsi, par exemple, dans le cas de particules monoatomiques, pour que la capacité calorifique ait la valeur $C_v = (3/2)\,R$, on devrait admettre que les atomes sont effectivement des points matériels. En supposant que les atomes sont des billes rigides aussi petites qu'on le veut, on trouve aussitôt que la capacité calorifique est égale à $3R$ (à cette valeur viendra encore s'ajouter $(3/2)R$ pour tenir compte de l'énergie de rotation). Cela veut dire qu'on ne doit pas tenir compte des mouvements des électrons dans les atomes, sinon on trouverait une capacité calorifique qui ne coïnciderait plus avec la valeur expérimentale.

On arrive à la conclusion que la théorie classique ne permet de calculer correctement la capacité calorifique que si l'on dispose d'un modèle absolument exacte du corps étudié. Cette difficulté est liée

à la théorie *classique* et ne put être surmontée que par la théorie *quantique*; cette dernière explique aussi la variation de la capacité calorifique en fonction de la température.

§ 18. Capacité calorifique des corps solides

Voyons les résultats auxquels permet d'arriver l'application des principes de la statistique classique au problème de la capacité calorifique des corps solides cristallins.

On connaît depuis longtemps certaines règles empiriques concernant la capacité calorifique des solides. C'est, premièrement, la *règle de Dulong et Petit* que l'on peut énoncer de la façon suivante: la capacité calorifique C_v des éléments chimiques solides, rapportée à une mole (à la température ordinaire) a une valeur sensiblement constante égale à *)

$$C_v = 6 \text{ cal/(mole·K)}.$$

Deuxièmement, c'est la *loi de Neumann-Regnault*: la capacité calorifique molaire d'un composé solide est approximativement égale à la somme des capacités calorifiques molaires de ses constituants à l'état solide. Ces deux règles se laissent déduire des lois de la statistique classique en procédant comme suit.

Un corps solide cristallin et monoatomique peut être considéré comme un système dont les particules (atomes, ions) exécutent de petites vibrations autour de leurs positions d'équilibre parfaitement déterminées que sont les nœuds du réseau cristallin. On définira la position de chaque particule en indiquant les coordonnées de son centre de masse, ce qui revient à les assimiler à des points matériels. Tant que la température n'est pas très haute, on peut admettre que les amplitudes de déplacement des particules sont tellement petites qu'on peut ne retenir dans l'expression de l'énergie potentielle que les termes quadratiques par rapport aux déplacements des particules de leurs positions d'équilibre (on sait que dans ce cas les termes du premier ordre sont nuls), en rejetant tous les termes de puissances plus élevées. Selon la mécanique, on peut alors remplacer les variables initiales, i.e. les composantes des déplacements des particules suivant les axes des x, y, z par de nouvelles variables appelées « coordonnées normales » qui sont des fonctions linéaires homogènes des variables initiales; avec ces nouvelles variables, la fonction de

*) Dans les expériences, on détermine la capacité calorifique à pression constante C_p; celle-ci est égale en moyenne à 6,4 cal/(mole·K). On en déduit la capacité calorifique C_v à l'aide de la formule thermodynamique

$$C_p - C_v = \frac{T\,(\partial V/\partial T)^2}{\partial V/\partial p}.$$

Hamilton du système sera de la forme

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2),$$

où les ω_i sont les fréquences propres du système et N est le nombre d'atomes contenus dans le corps.

Dans ces conditions, l'énergie du corps sera égale à la somme des énergies d'oscillateurs linéaires simples. L'énergie moyenne d'un oscillateur est égale à $\overline{(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)}/2 = kT$ puisque, selon la loi de l'équipartition, $\overline{p_i^2}/2 = kT/2$ et que pour un oscillateur l'énergie cinétique moyenne est égale à l'énergie potentielle moyenne. Par conséquent, l'énergie moyenne du corps tout entier est égale à

$$\overline{E} = \overline{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \overline{(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)} = 3NkT.$$

Pour une mole de substance cristalline, N est la constante d'Avogadro, de sorte que $Nk = R$. Par suite

$$\overline{E} = 3RT,$$

d'où

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 3R \approx 6 \text{ cal/(mole·K)}.$$

C'est la règle de Dulong et Petit.

Le résultat obtenu ci-dessus implique aussi la loi de Neumann-Regnault. En effet, toutes les considérations et donc toutes les expressions de l'énergie et de la capacité calorifique restent inchangées si le corps est composé d'atomes d'espèces différentes et si on peut admettre que chaque atome oscille autour d'une position d'équilibre bien déterminée. Cela signifie qu'on admet que la structure du corps, i.e. la répartition des atomes de différentes sortes, est bien déterminée et ne varie pas avec la température. Dans ces conditions, on peut évidemment raisonner comme ci-dessus, N désignant maintenant le nombre total d'atomes d'espèces différentes. Il s'ensuit que dans ce cas la capacité calorifique du corps est égale à la somme des capacités calorifiques des atomes correspondants dont il se compose.

Il pourrait sembler que tout cela confirmerait les conclusions de la statistique classique. Néanmoins, une étude plus poussée de la question montre qu'il n'en est rien.

Tableau 2.4

Elément	C_v, cal/(mole·K)	Elément	C_v, cal/(mole·K)	Elément	C_v, cal/(mole·K)
C (diamant)	1,44	Ca	5,60	Au	5,99
B	2,84	Ag	6,11	Pb	5,94
Al	5,51	Pt	6,11	U	6,47

Les données expérimentales (tableau 2.4, fig. 18) *) concernant la variation de la capacité calorifique des corps solides avec la température montrent que ce n'est qu'aux hautes températures que la capacité calorifique ne dépend pas de la température et a une valeur voisine de 6 cal/(mole·K), en conformité avec la règle de Dulong et Petit et avec les conclusions de la théorie classique. Or, à basse température, la capacité calorifique dépend de la température et diminue avec la température. Pour plusieurs éléments à l'état solide, par exemple pour le carbone (diamant), le silicium et le bore, la capacité calorifique a une valeur notablement inférieure à 6 cal/(mole × × K) dès la température ordinaire. Dans certains cas, aux très hautes températures, la capacité calorifique augmente parfois jusqu'à 7 cal/(mole·K).

Il s'agit d'interpréter ces écarts aux règles générales. On pourrait suggérer tout d'abord que dans les corps solides les vibrations des particules ne sont pas suffisamment petites pour ne garder dans l'expression de l'énergie potentielle que les termes quadratiques par rapport aux déplacements des positions d'équilibre (ou bien ne garder dans l'expression de la force s'exerçant sur les particules déplacées de leurs positions d'équilibre que les termes linéaires). En effet, il existe des cas où cette approximation ne convient pas. Par exemple, avec cette approximation, on trouve que le coefficient de dilatation thermique d'un corps solide est nul.

Pour expliquer la dilatation thermique, il faut tenir compte dans l'énergie potentielle des termes cubiques par rapport aux déplacements (et dans la force, des termes quadratiques). Dans ce cas on trouve pour la capacité calorifique une expression quelque peu différente de celle donnée plus haut, puisque dès qu'on tient compte des termes cubiques dans l'énergie potentielle (vibrations non linéaires), l'énergie potentielle moyenne n'est plus égale à l'énergie cinétique moyenne. C'est en suivant cette voie qu'on arrive à expliquer les petits écarts à la règle de Dulong et Petit que l'on observe à haute température lorsque les amplitudes des déplacements deviennent grandes.

*) Le tableau des capacités calorifiques molaires C_v des éléments à l'état solide rassemble les données relatives à l'intervalle de température de 15 à 100 °C.

Mais les écarts les plus importants qui se manifestent *à basse température* ne peuvent être expliqués de cette façon. En effet, selon la mécanique classique, c'est justement à basse température que les amplitudes des déplacements des particules sont petites et les termes supérieurs dans le développement de l'énergie potentielle suivant les degrés de déplacement ne peuvent ici être notables.

On arrive ainsi à la conclusion que la théorie classique ne fournit pour les corps solides (comme pour les gaz) des résultats compatibles avec l'expérience qu'aux températures *suffisamment hautes*. Ces difficultés furent levées par la théorie quantique dont l'application à ces questions est exposée plus loin.

§ 19. Application de la statistique classique au rayonnement

Les méthodes de la thermodynamique s'appliquent non seulement aux substances formées d'atomes, de molécules, d'électrons et d'autres particules, mais tout aussi bien au rayonnement.

Dans l'étude du rayonnement, on peut envisager, en plus de la détermination de la densité totale d'énergie de rayonnement se trouvant en équilibre thermodynamique avec des substances portées à une température donnée, la détermination de la composition spectrale de ce rayonnement. A l'aide d'appareils spectraux, on peut sélectionner des parties déterminées du spectre et déterminer l'énergie de celles-ci. L'application des lois de la thermodynamique au rayonnement d'équilibre dans le vide, où il est entouré de corps portés à la température T, a permis d'établir les deux lois suivantes.

1. *Loi de Stefan-Boltzmann.* La densité totale e du rayonnement d'équilibre est proportionnelle à la quatrième puissance de la température

$$e = aT^4. \tag{19.1}$$

2. *Loi de déplacement de Wien.* La densité de rayonnement e_ω dans l'intervalle de fréquence $(\omega, \omega + d\omega)$ peut s'écrire comme suit :

$$e_\omega = \omega^3 f(\omega/T). \tag{19.2}$$

La forme de la fonction f reste indéterminée. La loi de Wien peut être énoncée sous une forme particulière, à savoir comme le rapport de la fréquence ω_m à laquelle correspond la plus grande densité spectrale de l'énergie, à la température

$$\omega_m/T = \text{const}. \tag{19.3}$$

Pour trouver le maximum de e_ω, il faut différentier e_ω et égaler à zéro la dérivée $\partial e_\omega/\partial\omega$; on trouve ainsi

$$3f\left(\frac{\omega_m}{T}\right) + \frac{\omega_m}{T} f'\left(\frac{\omega_m}{T}\right) = 0.$$

En résolvant cette équation par rapport à ω_m/T on retrouve évidemment (19.3).

On notera que pour arriver à ces relations, il a fallu supposer (en plein accord avec les faits expérimentaux) que l'équilibre entre la substance et le rayonnement était possible, ce qui implique que la densité e est une quantité finie bien déterminée. La loi de Stefan-Boltzmann est une conséquence de la loi de Wien. En effet, en vertu de (19.2)

$$e = \int_0^\infty e_\omega \, d\omega = \int_0^\infty \omega^3 f(\omega/T) \, d\omega;$$

en posant $\omega/T = x$, il vient

$$e = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x) \, dx = aT^4.$$

Cherchons à appliquer à l'étude du rayonnement les méthodes de la statistique classique afin de déterminer la densité e_ω. On doit toutefois tenir compte de ce que le rayonnement se distingue essentiellement des systèmes étudiés précédemment du point de vue suivant. Les lois de la physique statistique ont été formulées pour des systèmes dont le nombre de degrés de liberté était *fini*. L'état de ces systèmes était caractérisé par la définition d'un nombre de paramètres fini — des coordonnées et des impulsions (ou encore des coordonnées et des vitesses). Or, en théorie classique, on considère que le rayonnement, ou ce qui revient au même le champ électromagnétique, est un champ *continu*. L'état du champ électromagnétique se trouve déterminé lorsqu'on définit deux fonctions vectorielles continues d'un point: du vecteur électrique **E** et du vecteur magnétique **H**.

Par conséquent, pour caractériser l'état du champ électromagnétique, on doit connaître un nombre *infini* de paramètres, par exemple connaître les valeurs de **E** et **H** en chaque point du champ. Dans ces conditions, le rayonnement constitue alors un système à nombre infini de degrés de liberté; pour pouvoir lui appliquer la statistique, on devrait commencer par généraliser ses lois au cas d'un nombre infini de degrés de liberté. Une telle généralisation est réalisable et on examinera cette question en détail au § 20. Pour l'instant, on se propose de montrer sans l'analyse détaillée à quels résultats conduit l'application de la statistique classique au rayonnement.

Le rayonnement contenu dans un certain volume constitue un système dont l'énergie quadratique est égale à

$$\int \frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2}{8\pi} \, dV.$$

Les vibrations du champ électromagnétique, i.e. les vibrations des vecteurs **E** et **H**, peuvent être analysées exactement de la même manière que les vibrations des coordonnées et des impulsions dans un système quasi élastique ayant un grand nombre de degrés de liberté. On peut donc lui appliquer le théorème de l'équipartition suivant les degrés de liberté. A chaque degré de liberté d'un tel système revient, à la température T, une énergie égale à kT. Comme le nombre total de degrés de liberté du rayonnement est infini, l'énergie de rayonnement totale, égale au produit de kT par le nombre de degrés de liberté, prend une valeur infinie. Ce résultat est en flagrante contradiction avec l'expérience et conduit à nier la possibilité d'existence du rayonnement d'équilibre, contrairement à la pratique quotidienne de tous les hommes.

§ 20. Vibrations normales des systèmes continus

Dans ce paragraphe, on envisagera les systèmes continus à énergie potentielle quadratique et dont les équations de mouvement sont linéaires. Il s'agit de montrer comment on fait pour introduire dans ce cas les *coordonnées normales* dont l'emploi facilite la résolution des problèmes de physique statistique ; on montrera aussi comment on peut calculer les fréquences des vibrations normales. Comme les résultats de ce paragraphe nous servirons ultérieurement, on examinera ces questions en détail.

Analysons d'abord un cas simple : soit une tige que l'on considère comme un corps continu, conformément à la théorie phénoménologique de l'élasticité ; il s'agit d'étudier les petites vibrations longitudinales dans la tige.

On peut caractériser l'état de la tige en indiquant, d'une part, le déplacement $\xi(t, x)$ des points de la tige comme fonction de la position x sur la tige et, d'autre part, la vitesse $\dot{\xi}(t, x)$ correspondante. L'équation du mouvement de la tige est de la forme

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \tag{20.1}$$

où $c^2 = e/\rho$, e est le module d'élasticité, ρ la masse de l'unité de longueur de la tige. Si les deux extrémités de la tige sont fixées ($x = 0$, $x = L$) et doivent rester au repos, les conditions aux limites sont de la forme

$$\xi(t, 0) = \xi(t, L) = 0. \tag{20.2}$$

En appliquant la méthode bien connue de résolution des problèmes aux limites (séparation des variables), on peut présenter la solution $\xi(t, x)$ vérifiant les conditions aux limites (20.2) sous la

forme de la série de Fourier

$$\xi(t, x) = \sqrt{\frac{2}{\rho L}} \sum_{s=1}^{\infty} q_s \sin \frac{s\pi x}{L}. \tag{20.3}$$

Les coefficients q_s de cette série (ainsi que les dérivées par rapport au temps $\dot{q}_s$) caractérisent l'état de la tige. On peut donc les considérer comme étant les coordonnées généralisées de notre système.

Par substitution dans (20.1), on s'assure que les q_s doivent satisfaire aux équations de mouvement

$$\ddot{q}_s = -\omega_s^2 q_s, \tag{20.4}$$

où

$$\omega_s = \frac{c\pi s}{L}, \quad s = 1, 2, 3, \ldots \tag{20.5}$$

Ainsi chaque coordonnée q_s exécute une vibration harmonique simple de fréquence ω_s. Par conséquent, ces quantités sont les coordonnées normales du système. Il s'ensuit que l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de la tige

$$K = \frac{1}{2} \int \rho \dot{\xi}^2 \, dx, \quad U = \frac{1}{2} \int e \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2 dx$$

peuvent être mises sous la forme (en portant dans ces expressions (20.3))

$$K = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \dot{q}_s^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \omega_s^2 q_s^2. \tag{20.6}$$

Le nombre ΔZ de fréquences propres contenues dans l'intervalle $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ est évidemment égal au nombre s de nombres entiers pour lesquels ω_s tombe dans cet intervalle de fréquence. Si donc pour un certain s on trouve que $c\pi s/L = \omega$ et pour $s + \Delta s$ on trouve que $c\pi (s + \Delta s)/L = \omega + \Delta\omega$, la quantité Δs représente le nombre cherché de vibrations propres, de sorte que

$$\Delta Z = \Delta s = \frac{L}{\pi c} \Delta\omega. \tag{20.7}$$

Le nombre des coordonnées q_s n'est pas fini et elles forment un ensemble dénombrable infini. Si on décrit le système à l'aide de ces coordonnées, il devient possible de lui appliquer les théorèmes de la physique statistique en conservant les formulations adoptées pour étudier les systèmes à nombre fini de degrés de liberté. On peut calculer, par exemple, l'énergie moyenne transportée par les vibrations de fréquences comprises dans l'intervalle $(\omega, \omega + \Delta\omega)$. En

effet, à chaque vibration normale correspond une énergie moyenne kT ($kT/2$ pour l'énergie cinétique et $kT/2$ pour l'énergie potentielle). Par conséquent, l'énergie des vibrations de ces fréquences est égale à

$$E_\omega \Delta\omega = kT\Delta Z = \frac{LkT}{\pi c}\Delta\omega.$$

Considérons maintenant les vibrations d'un système continu dans un espace à trois dimensions. Commençons par le cas particulièrement simple où les vibrations peuvent être décrites par des équations d'onde pour une grandeur scalaire.

Soit une grandeur scalaire ψ vérifiant l'équation d'onde

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \tag{20.8}$$

(c est la vitesse de propagation de l'onde), ainsi que les conditions aux limites sur les frontières du volume considéré :

$$\psi = 0. \tag{20.9}$$

On pourra analyser par un procédé analogue les vibrations électromagnétiques satisfaisant aux équations de Maxwell, ainsi que les vibrations élastiques d'un corps solide qui seront nous utiles par la suite, à cette différence près qu'on obtiendra alors des solutions beaucoup moins simples.

On peut déduire l'équation (20.8) à partir du principe de Hamilton

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt \int \left\{ \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 - c^2(\nabla\psi)^2 \right\} dV = 0,$$

les limites t_1 et t_2 étant fixes et les variations des coordonnées devenant nulles aux frontières du volume V. La quantité

$$K = \frac{1}{2}\int \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 dV$$

oue ici le rôle de l'énergie cinétique, celui de l'énergie potentielle étant assumé par la quantité

$$U = \frac{1}{2}c^2 \int (\nabla\psi)^2\, dV.$$

On peut également considérer U comme une grandeur analogue à l'énergie cinétique et K comme une grandeur analogue à l'énergie potentielle.

Cherchons la solution du problème aux limites pour le cas d'une boîte rectangulaire d'arêtes L_1, L_2, L_3. Pour $\psi(t, x, y, z)$, les

conditions aux limites (20.9) se laissent écrire comme suit :

$$\begin{aligned} \psi(t, 0, y, z) &= \psi(t, L_1, y, z) = 0, \\ \psi(t, x, 0, z) &= \psi(t, x, L_2, z) = 0, \\ \psi(t, x, y, 0) &= \psi(t, x, y, L_3) = 0. \end{aligned} \tag{20.10}$$

En appliquant la méthode de séparation des variables pour trouver une solution particulière, on posera

$$\psi = q(t)\,\varphi(x, y, z).$$

Pour que l'équation (20.8) et les conditions aux limites (20.9) soient vérifiées, il faut satisfaire à l'équation

$$\nabla^2\varphi + k^2\varphi = 0 \tag{20.11}$$

(k^2 est une constante) et aux conditions aux limites

$$\begin{aligned} \varphi(0, y, z) &= \varphi(L_1, y, z) = 0, \\ \varphi(x, 0, z) &= \varphi(x, L_2, z) = 0, \\ \varphi(x, y, 0) &= \varphi(x, y, L_3) = 0. \end{aligned} \tag{20.12}$$

En outre, q doit vérifier l'équation différentielle

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad \text{où} \quad \omega^2 = k^2c^2.$$

La quantité q exécute donc des oscillations harmoniques simples avec la fréquence ω. Elle représente une coordonnée normale.

L'équation (20.11) avec les conditions aux limites (20.12) est un problème aux limites dont la solution sera différente de zéro si

$$k^2 = k^2_{\rho\sigma\tau} = \left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2, \tag{20.13}$$

où ρ, σ et τ sont des entiers positifs. Pour un $k_{\rho\sigma\tau}$ donné, la fonction φ s'exprime comme suit :

$$\varphi_{\rho\sigma\tau}(x, y, z) = \left(\frac{8}{L_1L_2L_3}\right)^{1/2} \sin\frac{\pi\rho x}{L_1} \sin\frac{\pi\sigma y}{L} \sin\frac{\pi\tau z}{L_3}. \tag{20.14}$$

La quantité mise en facteur devant le produit des sinus doit être choisie de telle sorte que $\varphi_{\rho\sigma\tau}$ vérifie la condition

$$\int \varphi^2_{\rho\sigma\tau}\, dV = 1$$

(l'intégrale est prise sur le volume du parallélépipède $L_1L_2L_3$). Les fonctions $\varphi_{\rho\sigma\tau}$ et $\varphi_{\rho'\sigma'\tau'}$ correspondant à des valeurs différentes de k sont mutuellement orthogonales, de sorte que

$$\int \varphi_{\rho\sigma\tau}\varphi_{\rho'\sigma'\tau'}\, dV = 0.$$

Chaque solution particulière de la forme $\psi = q\varphi$ représente une onde stationnaire possible. Les quantités

$$k_x = \frac{\pi\rho}{L_1}, \quad k_y = \frac{\pi\sigma}{L_2}, \quad k_z = \frac{\pi z}{L_3}$$

peuvent être considérées comme les composantes de son vecteur d'onde.

La solution générale du problème peut être écrite sous forme d'une somme de toutes les solutions particulières:

$$\psi = \sum_{\rho\sigma\tau=1}^{\infty} q_{\rho\sigma\tau}(t)\, \varphi_{\rho\sigma\tau}(x, y, z).$$

Cette expression donne la décomposition d'une vibration quelconque en ondes stationnaires. Il est facile de s'assurer que les quantités K et U se laissent exprimer en termes de $q_{\rho\sigma\tau}$:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma\tau=1}^{\infty} \dot{q}^2_{\rho\sigma\tau}, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma\tau=1}^{\infty} \omega^2_{\rho\sigma\tau} q^2_{\rho\sigma\tau},$$

résultats qui démontrent une fois de plus que les $q_{\rho\sigma\tau}$ sont les coordonnées normales. Les fréquences propres ont pour valeurs

$$\omega_{\rho\sigma\tau} = c\sqrt{\left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2}. \tag{20.15}$$

Déterminons maintenant le nombre de vibrations propres distinctes dont les nombres d'onde

$$k = \sqrt{\left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2}$$

se trouvent dans l'intervalle $(k, k + \Delta k)$. Pour y arriver on procédera comme suit. On représentera les nombres d'onde des vibrations propres (i.e. normales) par un vecteur $\mathbf{k}$ dont les composantes sont k_x, k_y, k_z. En prenant k_x, k_y et k_z pour coordonnées dans l'espace, on voit que les extrémités des vecteurs $\mathbf{k}_{\rho\sigma\tau}$ correspondant aux vibrations propres sont représentées par des points situés dans l'octant positif $(\rho, \sigma, \tau > 0)$ et ayant des coordonnées multiples de π/L_1, π/L_2, π/L_3, autrement dit elles sont représentées par les nœuds du réseau spatial dont la maille élémentaire a un volume égal à

$$\pi^3/L_1L_2L_3 = \pi^3/V.$$

Le nombre de points dont les nombres d'onde k sont contenus dans l'intervalle $(k, k + \Delta k)$ sera évidemment égal au nombre de points de notre réseau spatial, contenus dans une couche sphérique délimitée par les sphères de rayons k et $k + \Delta k$. En supposant que la longueur d'onde $2\pi/k$ correspondant à k est très petite devant les dimensions L_1, L_2, L_3 de la boîte, on trouvera le nombre de ces points en divisant le volume de la couche sphérique $4\pi k^2\Delta k/8$ (par octant) par le volume de la maille élémentaire π^3/V du réseau spatial. On

trouve ainsi

$$\Delta Z = \frac{Vk^2\Delta k}{2\pi^2}. \tag{20.16}$$

Ainsi se trouve évidemment défini le nombre des différentes ondes stationnaires dont le nombre d'onde est compris entre k et $k + \Delta k$. On peut exprimer le nombre d'onde en fonction des fréquences. Puisque dans le cas considéré $k = \omega/c$, le nombre de vibrations normales ayant des fréquences comprises entre ω et $\omega + \Delta\omega$ sera égal à

$$\Delta Z = \frac{V\omega^2\Delta\omega}{2\pi^2c^3}. \tag{20.17}$$

On notera que l'expression de ΔZ ne dépend pas du rapport des longueurs des arêtes de la boîte, n'étant fonction que de son volume $V = L_1L_2L_3$. (Bien entendu, à la précision du calcul effectué ci-dessus, on trouve facilement que l'incertitude sur la valeur de ΔZ peut être de l'ordre de $Sk\Delta k$, S étant l'aire de la surface du volume considéré.)

On démontre *) que même si on envisage à la place d'un parallélépipède une boîte de forme arbitraire, le nombre de vibrations normales contenues dans un intervalle de fréquence donné (à la limite, pour les vibrations dont la longueur d'onde est très petite devant les dimensions de la boîte), sera connu avec un degré d'imprécision dépendant de son volume et indépendant de la forme de la boîte; ce nombre est donné par la formule (20.17).

On démontre aussi qu'on obtient, avec le même degré de précision, l'expression (20.17) pour d'autres conditions aux limites, pour la condition aux limites $\partial\psi/\partial n = 0$ au lieu de $\psi = 0$, ou encore pour la condition aux limites imposant que la fonction ψ soit périodique de période L_1 suivant x, de période L_2 suivant y et de période L_3 suivant z. Comme dans ce dernier cas les calculs sont plus simples, c'est la dernière condition aux limites qu'on utilise de préférence.

On notera encore que (20.17) ne découle de (20.16) que dans le cas où il n'y a pas de dispersion, ce qui suppose que ω est proportionnel à k (on a envisagé ce cas ici); s'il n'en est pas ainsi, on obtient à la place de (20.17) une expression plus compliquée de ΔZ.

Les mêmes considérations permettent de traiter le problème pour le rayonnement. Imaginons que le rayonnement dans le vide occupe tout le volume d'une boîte rectangulaire à parois spéculaires parfaitement réfléchissantes. Dans ces conditions, à l'intérieur de la boîte les vecteurs champ **E** et **H** vérifient les équations de Maxwell

$$\begin{gathered} c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E} + \dot{\mathbf{H}} = 0, \quad c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{H} - \dot{\mathbf{E}} = 0, \\ \mathrm{div}\,\mathbf{H} = 0, \quad \mathrm{div}\,\mathbf{E} = 0. \end{gathered} \tag{20.18}$$

*) Voir Courant R., Hilbert D., *Methoden der Mathematischen Physik*, t. 1, ch. VI, § 4.

Ces équations se substituent ici à l'équation (20.8). Sur les parois de la boîte supposées parfaitement conductrices, on a les conditions aux limites: valeurs nulles des composantes tangentielles de **E** et des composantes normales de **H**:

$$\mathbf{E}_t = 0, \quad \mathbf{H}_n = 0. \tag{20.19}$$

Ces conditions se substituent à la condition aux limites (20.9).

Dans ce cas, on peut poser, exactement comme dans le cas considéré plus haut, que les vecteurs champ **E** et **H** peuvent être représentés sous forme d'une superposition d'ondes planes dont les nombres d'onde sont définis par l'expression (20.13). L'énergie électrique $\frac{1}{8\pi}\int \mathbf{E}^2\,dV$ (l'analogue de l'énergie cinétique) et l'énergie magnétique $\frac{1}{8\pi}\int \mathbf{H}^2 dV$ (l'analogue de l'énergie potentielle) s'expriment par les coordonnées normales également sous forme d'une somme des carrés des vitesses et des carrés des coordonnées.

Dans le cas du rayonnement, les vibrations sont transversales. A chaque valeur possible de $\mathbf{k}$ (k_x, k_y, k_z) correspondent non plus une, mais deux ondes stationnaires dont les directions de vibrations sont orthogonales. En additionnant ces vibrations orthogonales, on peut obtenir une onde de n'importe quelle polarisation. De ce fait le nombre ΔZ de vibrations propres dont les fréquences sont contenues dans l'intervalle $\Delta\omega$ est deux fois plus grand que dans le cas d'une équation d'onde scalaire, à savoir:

$$\Delta Z = \frac{V\omega^2\Delta\omega}{\pi^2 c^3} \tag{20.20}$$

[à comparer avec l'expression (20.17)].

§ 21. Distribution de l'énergie dans le spectre du rayonnement d'équilibre. Formule de Rayleigh-Jeans

Maintenant on est en mesure d'appliquer les principes de la statistique classique à une discussion détaillée de la distribution de l'énergie dans le spectre du rayonnement d'équilibre. Supposons que notre « boîte » contenant le rayonnement soit en interactionmutuelle avec d'autres corps que l'on peut assimiler à un thermostat. Si ces corps se trouvent dans la boîte, leur interaction avec le rayo nement consiste en une émission et une absorption de lumière. Le rôle de ces corps pourrait être assumé par les parois de la boîte elle-même, à condition de supposer que leurs propriétés s'écartent, ne serait-ce que de façon infime, des propriétés d'un miroir parfait et qu'elles sont susceptibles d'émettre et d'absorber la lumière. Ce sont ces interactions qui assurent l'échange d'énergie entre les différentes vibrations propres du rayonnement et c'est ce qui permet d'appliquer à ce cas

les lois générales de la physique statistique. Conformément aux remarques faites au § 8 sur les conditions d'application des méthodes de la physique statistique, on s'abstiendra de tenir compte de l'énergie des interactions elles-mêmes.

En vertu du théorème de l'équipartition de l'énergie, chaque vibration propre possède une énergie moyenne kT. Une partie du spectre dont les fréquences sont comprises dans l'intervalle ω et $\omega + d\omega$ contient évidemment une énergie moyenne égale à l'énergie moyenne de toutes les vibrations propres dont les fréquences appartiennent à cet intervalle, i.e. l'énergie

$$kT\Delta Z = kT\frac{V\omega^2\Delta\omega}{\pi^2c^3},$$

la densité d'énergie par unité de volume étant égale à *)

$$e_\omega\, d\omega = \frac{kT\omega^2\, d\omega}{\pi^2c^3}.$$

C'est la *loi de la distribution spectrale du rayonnement d'équilibre de Rayleigh-Jeans*, la formule qui donne la dépendance quadratique de e_ω avec ω. Pour des fréquences basses et des températures élevées, cette loi est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Mais la démonstration implique que cette loi devrait être valable pour toutes les fréquences, conclusion qui est contredite par toutes les données expérimentales.

La formule de Rayleigh-Jeans implique que la densité d'énergie totale d'un rayonnement

$$e = \int_0^\infty e_\omega\, d\omega = \frac{kT}{\pi^2c^3}\int_0^\infty \omega^2\, d\omega$$

est infinie puisque l'intégrale

$$\int_0^\infty \omega^2\, d\omega$$

est divergente. Ce résultat montre que du point de vue de la formule de Rayleigh-Jeans, il ne peut y avoir d'équilibre entre une substance et le rayonnement puisque toute l'énergie devrait être émise sous forme de rayonnement possédant un nombre infiniment grand de degrés de liberté. Cette conclusion est en désaccord flagrant avec l'expérience, qui montre qu'à l'équilibre la densité d'énergie de rayonnement possède une valeur bien déterminée, proportionnelle à la quatrième puissance de la température, comme le veut la loi de Stefan-Boltzmann (c'est ce qu'on appelle « catastrophe de Rayleigh-Jeans »).

*) Ce résultat montre que la densité d'énergie ne dépend pas de la forme (rapport des arêtes) du parallélépipède. Comme indiqué au § 20, cette indépendance de la forme se manifeste toujours.

L'insuccès de la théorie classique du rayonnement d'équilibre détermina Planck à introduire les conceptions quantiques dans la théorie.

§ 22. Energie libre d'un gaz raréfié, compte tenu de l'interaction mutuelle de ses particules

Au § 12 on a fait l'étude des gaz « parfaits », ce qui revenait à négliger complètement les interactions mutuelles des molécules. Maintenant on va étudier l'influence des interactions des molécules sur les propriétés du gaz. On considérera les molécules électriquement neutres, la charge résultante de chaque molécule étant égale à zéro. On supposera que le gaz est suffisamment raréfié pour que les interactions mutuelles des molécules soient assez petites, de sorte que l'équation d'état du gaz parfait, qu'on connaît déjà, ne soit que faiblement modifiée.

On commencera par établir l'expression générale de l'énergie libre d'un *gaz réel* (*non parfait*) en remettant au paragraphe suivant l'analyse de la nature des forces d'interaction entre les molécules, ainsi que l'établissement de l'équation d'état du gaz réel.

L'énergie potentielle du gaz est égale à la somme des énergies d'interaction de ses particules prises deux à deux :

$$U = \sum u_{ik}.$$

La sommation doit concerner *tous les couples des particules*. L'énergie d'interaction de deux particules $u_{ik} = u(r_{ik})$ n'est notablement différente de zéro que si la distance r_{ik} est petite, inférieure à une certaine valeur (de l'ordre de 10^{-7} cm) qu'on appellera « rayon d'action ». On ne tiendra aucun compte de la variation des forces d'interaction en fonction de l'orientation des particules, ce qui revient à poser qu'elles sont sphériques. Dans l'expression de l'énergie potentielle, on n'a pas fait figurer l'énergie d'interaction des particules avec les parois, dont on doit tenir compte. Il a été indiqué plus haut que pour en tenir compte, il suffit d'imposer que seul le volume interne du récipient est accessible aux particules.

Supposons d'abord que le gaz est monoatomique. Les positions de ses atomes sont repérées par les coordonnées de leurs centres x_i, y_i, z_i. La fonction de Hamilton du gaz est

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^{N} (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2) + U.$$

L'intégrale statistique est égale à

$$Z = \int_{3N} \dots \int dp_{1x} \dots dp_{Nz} \exp\left\{ -\frac{1}{2m\Theta} \sum_k (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2) \right\} \times$$
$$\times \int \dots \int \exp\left\{ -\frac{U}{\Theta} \right\} dx_1 \dots dz_N.$$

L'intégration sur les impulsions se fait comme au § 12 et donne $(2\pi m\Theta)^{3N/2}$. Par conséquent,

$$Z = (2\pi m\Theta)^{3N/2} V^N Z' = Z_{\text{parf}} Z', \tag{22.1}$$

où Z_{parf} est l'intégrale statistique du gaz parfait et Z' le quotient de l'intégrale prise sur les coordonnées par V^N.

En utilisant l'expression de l'énergie potentielle et en introduisant la notation $dx_k dy_k dz_k = dV_k$, on peut mettre l'intégrale Z' sous la forme

$$Z' = \frac{1}{V^N} \int_V dV_1 \int_V \exp\left\{-\frac{u_{12}}{\Theta}\right\} dV_2 \int_V \exp\left\{-\frac{u_{13}+u_{23}}{\Theta}\right\} dV_3 \ldots$$
$$\ldots \int_V \exp\left\{-\frac{u_{1N}+\ldots+u_{N-1,N}}{\Theta}\right\} dV_N.$$

Pour simplifier, introduisons une hypothèse qui ne vaut que pour des gaz suffisamment raréfiés. Selon cette hypothèse, dans le calcul de l'intégrale Z' on ne tiendra compte que des états tels que *deux particules au plus* se trouvent à petite distance l'une de l'autre (i.e. à une distance inférieure au rayon d'action, donc à des distances telles qu'on ne peut plus négliger l'énergie potentielle d'interaction). Cela nous évitera d'avoir à tenir compte d'amas de trois ou de plusieurs molécules dont les interactions mutuelles sont notables *). Sous cette hypothèse, le calcul de l'intégrale statistique Z' se fait de la manière suivante.

Dénotons par η_{ik} la quantité $e^{-u_{ik}/\Theta} - 1$. Il est alors évident que η_{ik} ne sera différent de zéro que lorsque les particules de numéros i et k se trouveront à petite distance l'une de l'autre. En posant $e^{-u_{ik}/\Theta} = 1 + \eta_{ik}$, on écrit l'intégrale Z' comme suit:

$$Z' = \frac{1}{V^N} \int dV_1 \int (1+\eta_{12})\, dV_2 \ldots \int (1+\eta_{1N}) \ldots (1+\eta_{N-1,N})\, dV_N.$$

Considérons l'intégrale sur dV_N. Elle est égale à

$$\int (1+\eta_{1N}) \ldots (1+\eta_{N-1,N})\, dV_N =$$
$$= \int \left\{1 + \sum_{i=1}^{N-1} \eta_{iN} + \sum_{i \neq k} \eta_{iN}\eta_{kN} + \ldots\right\} dV_N.$$

*) Mayer, Born et Kahn ont élaboré une théorie applicable aux gaz de n'importe quelle densité et se passant donc de cette hypothèse. A ce sujet, voir: [Mayer J., Göppert-Mayer M., *Statistical Mechanics*, New York, 1977], ainsi que Fowler, *Statistical Mechanics*, Cambridge, 1936. Les calculs sont fort ardus. Avec l'hypothèse faite, on arrive à une expression de l'énergie libre, qui ne diffère de l'expression exacte que par des termes de l'ordre de $N\,(N/V)^2$.

En vertu de l'hypothèse faite, on peut rejeter tous les termes tels que $\eta_{iN}\eta_{kN}$, $\eta_{iN}\eta_{kN}\eta_{jN}$, . . ., puisqu'ils ne sont différents de zéro que lorsque les molécules forment des amas de trois ou plusieurs particules. Par exemple, $\eta_{iN}\eta_{kN}$ est différent de zéro lorsque les i-ième, k-ième et N-ième particules se trouvent à petites distances les unes des autres. On posera donc

$$\int (1+\eta_{1N})\ldots(1+\eta_{N-1,N})\,dV_N = \int \left(1+\sum_{i=1}^{N}\eta_{iN}\right) dV_i.$$

La quantité η_{ik} ne dépendant que de la distance mutuelle des particules, l'intégrale $\int \eta_{iN} dV_N$ peut être étendue à un volume infini (puisque η_{iN} décroît rapidement lorsque r_{iN} augmente). De ce fait $\int \eta_{iN} dV_N$ ne dépend pas des coordonnées de la i-ième particule. En introduisant la notation

$$\omega = -\int \eta_{iN}\,dV_N = \int (1-e^{-u_{iN}/\Theta})\,dV_N, \tag{22.2}$$

on a

$$\int (1+\eta_{1N})\ldots(1+\eta_{N-1,N})\,dV_N = V-(N-1)\,\omega.$$

On trouve de façon analogue

$$\int (1+\eta_{1,N-1})\ldots(1+\eta_{N-2,N-1})\,dV_{N-1} = V-(N-2)\,\omega, \ \ldots$$

$$\ldots, \ \int (1+\eta_{12})\,dV_2 = V-\omega.$$

Compte tenu de ces résultats, on trouve

$$Z' = \left(1-\frac{\omega}{V}\right)\left(1-\frac{2\omega}{V}\right)\ldots\left(1-\frac{(N-1)\,\omega}{V}\right)$$

et

$$\ln Z' = \sum_{k=0}^{N-1} \ln\left(1-\frac{k\omega}{V}\right).$$

Si la densité du gaz est petite, les quantités ω/V, $2\omega/V$, . . ., $N\omega/V$ sont petites, ce qui permet de développer en série les logarithmes en ne gardant dans le développement que les premiers termes. On obtient ainsi

$$\ln Z' = -\frac{\omega}{V}\sum_{k=0}^{N-1} k = -\frac{\omega}{V}\,\frac{N(N-1)}{2} \approx -\frac{\omega N^2}{2V}. \tag{22.3}$$

L'énergie libre du gaz est égale à

$$\Psi = -\Theta \ln Z = -\Theta \ln Z_{\text{parf}} - \Theta \ln Z' = \Psi_{\text{parf}} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V}, \quad (22.4)$$

où Ψ_{parf} est l'énergie libre du gaz parfait.

En explicitant Ψ_{parf} par les formules (12.2) et (22.3), on obtient

$$\Psi = -\frac{3N\Theta}{2} \ln \Theta - N\Theta \ln V + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V}, \quad (22.5)$$

où, conformément à (22.2),

$$\omega = \int (1 - e^{-u/\Theta})\, dV, \quad (22.5a)$$

l'intégrale étant étendue à l'espace infini : elle dépend de la température et ne dépend pas du volume.

Dans les développements ci-dessus on a considéré le cas d'un gaz monoatomique. Il est facile de s'assurer qu'en tenant compte du mouvement interne des molécules, on arrive à un résultat en tous points analogue pour les gaz polyatomiques. On retrouve notamment l'expression (22.1) où Ψ_{parf} dénote l'énergie libre du gaz polyatomique, compte non tenu des interactions mutuelles des particules.

De (22.5) on déduit l'équation d'état et l'énergie moyenne du gaz :

$$\bar{p} = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = -\frac{\partial \Psi_{\text{parf}}}{\partial V} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V^2} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V^2}, \quad (22.6)$$

$$\bar{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = \bar{E}_{\text{parf}} - \frac{N^2 \Theta^2}{2V} \frac{\partial \omega}{\partial \Theta}. \quad (22.7)$$

§ 23. Les forces d'interaction des molécules. Equation d'état d'un gaz non parfait

Il convient de préciser la nature des forces d'interaction s'exerçant entre les molécules. Les forces qui s'exercent entre les molécules (et les atomes) peuvent être représentées par une somme de termes dépendant de la nature des forces d'interaction. On peut les diviser en plusieurs groupes.

1. Forces ne se manifestant qu'*à petites distances* ; ces forces tendent vers zéro dès que la distance de séparation est de l'ordre des dimensions atomiques (10^{-8} cm). Ce sont d'abord les forces *de valence* (ou forces dites « chimiques »). On n'examinera pas ces forces, ce qui signifie qu'on n'envisagera ici que des gaz dont les particules n'interagissent pas chimiquement les unes avec les autres. Deuxièmement, ce sont les forces *de répulsion* qui se manifestent par suite de l'interpénétration mutuelle des enveloppes électroniques des particules considérées. Selon la théorie des forces de répulsion (cette théorie se fonde sur la mécanique quantique), ces forces sont très grandes

lorsque la distance de séparation des particules est petite, mais décroissent rapidement lorsque cette distance augmente. Lorsque la distance de séparation des particules devient supérieure à leur « diamètre », les forces de répulsion décroissent exponentiellement lorsque la distance augmente. Grâce à ces propriétés la variation de ces forces avec la distance peut être représentée de façon simplifiée. On admettra que les molécules occupent un volume déterminé et que leur interpénétration est exclue. Cela revient à admettre que l'énergie potentielle d'interaction de deux particules est égale à zéro tant qu'il n'y a pas d'interpénétration et prend brusquement une valeur positive très grande dès que deux molécules entrent en contact mutuel. Ce modèle grossier constitue dans de nombreux cas une approximation suffisante et ce non seulement pour les gaz mais aussi pour les cristaux; cela tient justement à ce que ces forces décroissent très rapidement lorsque la distance augmente au-delà d'une certaine valeur. Pour simplifier encore, on assimilera les particules à des billes. C'est une bonne approximation lorsqu'il s'agit, par exemple, d'atomes des gaz rares. On a représenté sur la figure 9 la courbe de variation de l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance entre les centres des particules (courbe en trait interrompu fort) et la courbe représentant la même dépendance dans l'approximation citée (courbe en trait interrompu fin).

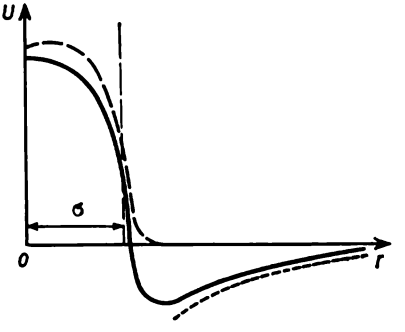


Fig. 9

2. *Forces d'attraction* qui restent notables à des distances égales *à plusieurs dimensions atomiques*. Ce sont des forces à grand rayon d'action que l'on désigne généralement sous le nom de *forces de Van der Waals*. A des distances notablement plus grandes que les dimensions atomiques, l'énergie potentielle de ces forces est inversement proportionnelle à la sixième puissance de la distance. Comme il s'agit de forces d'attraction, l'énergie potentielle est négative. L'allure de sa variation en fonction de la distance de séparation des particules est représentée sur la figure 9 par la courbe en pointillé; la courbe en trait plein donne l'énergie potentielle résultante de toutes les forces ci-dessus énumérées.

Dans le cas où les molécules interagissantes ne possèdent pas de moment électrique dipolaire permanent, les forces de Van der Waals sont déterminées par l'interaction des moments dipolaires qui apparaissent dans les molécules grâce à l'action perturbatrice du champ électrique des ions et des électrons des molécules. L'éner-

gie d'interaction correspondante est alors proportionnelle au carré de la « polarisabilité » des molécules. (On appelle polarisabilité le coefficient α figurant dans l'équation $M = \alpha E$, E étant l'intensité du champ électrique et M le moment électrique induit par ce champ). Comme la permittivité diélectrique et l'indice de réfraction (dispersion optique) des gaz dépendent aussi de la polarisabilité des molécules, ces forces sont appelées aussi forces de dispersion.

Dans le cas où les molécules possèdent des moments dipolaires permanents, aux forces déjà citées viennent s'ajouter les forces d'interaction de ces moments dipolaires qui sont généralement plus faibles que les forces de dispersion.

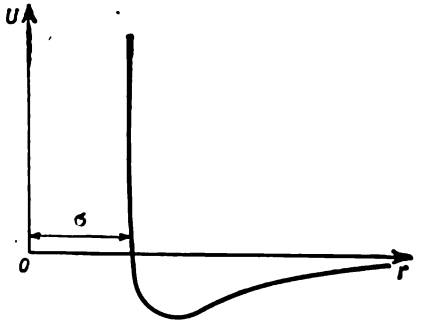


Fig. 10

Dans ce qui suit, on tiendra compte des forces de répulsion et des forces de Van der Waals. Dans ce cas, la dépendance de l'énergie d'interaction de deux particules avec la distance sera telle que représentée par la courbe en trait plein de la figure 9. La distance entre les centres des particules σ pour laquelle l'énergie de répulsion commence à croître rapidement pourrait être appelée *diamètre* des particules.

Calculons la valeur de ω (22.5a) en tenant compte des propriétés indiquées des forces d'interaction. On posera que l'énergie potentielle est infinie pour $r < \sigma$ et finie pour $r > \sigma$ (fig. 10). Par conséquent,

$$\omega = \int (1 - e^{-u/\Theta})\, dV = 4\pi \int_0^\infty (1 - e^{-u(r)/\Theta})\, r^2\, dr =$$

$$= \frac{4\pi\sigma^3}{3} + 4\pi \int_\sigma^\infty (1 - e^{-u(r)/\Theta})\, r^2\, dr. \quad (23.1)$$

Le premier terme tient compte du volume des molécules ; dans le deuxième terme (pour les distances supérieures à σ) l'énergie $u(r)$ est non seulement finie, mais on peut la considérer petite devant $\Theta = kT$. (Si le maximum de l'énergie $u(r)$, qui est égal à $-u_{min}$, n'est pas petit devant kT, des molécules relativement stables formées par deux particules du gaz peuvent apparaître ; on ne considérera pas ces cas.) Par conséquent, pour $r > \sigma$, on peut développer la fonction exponentielle en une série de puissances de u/Θ et ne garder que le

premier terme :

$$4\pi \int_{\sigma}^{\infty} (1 - e^{u(r)/\Theta})\, r^2\, dr = \frac{4\pi}{\Theta} \int_{\sigma}^{\infty} u(r)\, r^2\, dr = -\frac{4\pi}{\Theta} \int_{\sigma}^{\infty} |\, u\, |\, r^2\, dr,$$

dans cette expression on a pris en considération que pour $r > \sigma$ $u = -|\, u\, | < 0$ (attraction).

En introduisant cette expression dans (23.1), il vient

$$\omega = \frac{4\pi\sigma^3}{3} - \frac{4\pi}{\Theta} \int_{\sigma}^{\infty} |\, u\, |\, r^2\, dr. \tag{23.2}$$

En substituant cette valeur de ω dans (22.4), (22.6) et (22.7), on obtient

$$\Psi = \Psi_{\text{parf}} + \frac{2\pi\sigma^3 N^2 \Theta}{3V} - \frac{2\pi N^2}{V} \int_{\sigma}^{\infty} |\, u\, |\, r^2\, dr, \tag{23.3}$$

$$\bar{p} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{2\pi\sigma^3 N^2 \Theta}{3V^2} - \frac{2\pi N^2}{V^2} \int_{\sigma}^{\infty} |\, u\, |\, r^2\, dr, \tag{23.4}$$

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{parf}} - \frac{2\pi N^2}{V} \int_{\sigma}^{\infty} |\, u\, |\, r^2\, dr. \tag{23.5}$$

La formule (23.4) donne l'équation d'état du gaz.

On sait que plusieurs équations d'état empiriques ont été élaborées pour les gaz. L'une des plus adéquates est l'*équation de Van der Waals* que l'on peut mettre sous la forme

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = N\Theta. \tag{23.6}$$

On sait que cette équation d'état est non seulement en bon accord quantitatif avec les données expérimentales pour des gaz relativement raréfiés, mais donne une idée *qualitative* du processus de condensation et du passage à l'état liquide. Si le nombre de particules contenues dans l'unité de volume N/V est petit, en gardant les termes de puissances égales ou inférieures à $(N/V)^2$, l'équation (23.6) se laisse récrire sous la forme

$$p = \frac{N\Theta}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{bN^2\Theta}{V^2} - \frac{aN^2}{V^2} + \ldots$$

En comparant cette équation avec (23.4), on trouve les valeurs des constantes qui y figurent :

$$a = 2\pi \int_{\sigma}^{\infty} |\, u\, |\, r^2\, dr, \quad b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}.$$

Ainsi, la constante de Van der Waals b est égale au quadruple du volume de la molécule. D'autre part, on peut évidemment dire que la quantité

$$-\frac{aN^2}{V}=\frac{2\pi N^2}{V}\int_{\sigma}^{\infty}|u|\,r^2\,dr$$

est égale à la moyenne sur l'espace de l'énergie d'attraction mutuelle de toutes les molécules du gaz. La signification de la formule (23.5) de l'énergie du gaz apparaît clairement : son énergie diffère de cette quantité de l'énergie du gaz parfait.

On a analysé la question des gaz réels en utilisant la méthode générale — celle du calcul de l'intégrale statistique. On peut donner une idée plus concrète des causes d'apparition de termes supplémentaires (par rapport au cas du gaz parfait) dans l'équation d'état.

Dans la démonstration de la formule donnant la pression exercée par un gaz sur les parois du vase qui le contient, on a utilisé la loi de la conservation de l'impulsion. De ce point de vue, la raison de l'apparition de la correction de volume des molécules se laisse expliquer comme suit. L'impulsion moyenne de chaque molécule tombant sur la paroi est définie par la température et ne dépend pas du volume de la molécule. Toutefois, le nombre de molécules tombant sur la paroi est plus grand dans le cas de molécules de volume fini que dans celui de molécules ponctuelles, puisque dans un gaz les échanges d'impulsion se produisent, dans le premier cas, dans la partie de l'espace non occupée par les molécules à la vitesse du mouvement thermique, tandis que l'échange d'impulsion se produisant dans le volume occupé par les molécules (qui étant rigides ont un volume immuable) se réalise à une vitesse infinie. En tenant compte de cette remarque, le calcul de la correction de volume des molécules fournit le résultat correct *).

On arrive à déterminer la correction imposée par l'existence des forces à grand rayon d'action en considérant comme des forces extérieures les forces d'attraction qu'exercent les particules se trouvant à l'intérieur du récipient sur les particules du gaz adjacentes aux parois. Dans ce cas, le potentiel de ces forces sera à l'intérieur du gaz plus petit, et plus grand à proximité des parois ; selon la formule de Boltzmann, la densité auprès des parois sera plus petite qu'à l'intérieur du gaz. En négligeant la correction de volume, la pression exercée sur la paroi est égale, d'après la formule de Clapeyron, à $N_s\Theta$, où N_s est le nombre moyen de molécules contenues dans l'unité de volume auprès des parois. En tenant compte de la différence entre ce nombre N_s et le nombre moyen de molécules par unité de volume N/V dans le gaz tout entier, on arrive, en faisant les mêmes hypothèses que dans notre démonstration, à une expression correcte du terme aN^2/V^2 figurant dans l'équation d'état.

*) Cette question est traitée in Herzfeld K., *Kinetische theorie der Materie.*

CHAPITRE 3

THÉORIE DES FLUCTUATIONS

§ 24. Introduction

On n'a envisagé jusqu'ici que les valeurs moyennes caractérisant les systèmes à l'état d'équilibre thermodynamique. Or tout système est à tout instant le siège d'écarts par rapport à cet état d'équilibre ; ces écarts sont appelés *fluctuations*. L'existence des fluctuations détermine l'existence de phénomènes qui ont été décelés et étudiés expérimentalement. Les écarts de densité locaux dans les gaz, les liquides et les solides déterminent la diffusion de la lumière dans les corps transparents, que l'on appelle *diffusion moléculaire de la lumière*. Dans les liquides, on observe une diffusion particulièrement importante à proximité du *point critique* que l'on appelle *opalescence critique* ; pendant longtemps on n'arrivait pas à expliquer ce phénomène, car comme, d'ailleurs, tous les autres phénomènes déterminés par les fluctuations, il semble être en contradiction avec les principes de la thermodynamique interprétés formellement. On n'arriva à expliquer ces phénomènes que dans le cadre de la théorie statistique, car selon cette théorie, les phénomènes liés aux fluctuations doivent se manifester dans tous les systèmes.

Plusieurs autres phénomènes déterminés par les fluctuations, comme par exemple les défauts de planéité de la surface des liquides, donnent aussi lieu à une diffusion de la lumière. Dans un circuit de conducteurs ne comportant aucune source de force électromotrice extérieure, on voit apparaître des courants aléatoires dus aux fluctuations. Ce phénomène est maintenant bien connu.

Pour procéder à l'étude des phénomènes déterminés par les fluctuations, on aura recours à la statistique classique, car dans un grand nombre de cas, celle-ci conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience. Notons que bien souvent cet accord tient à ce que les conclusions de la statistique classique se confondent avec une approximation suffisante pour les cas considérés avec celles de la statistique quantique.

§ 25. Limite de sensibilité des appareils de mesure déterminée par les fluctuations

L'existence des fluctuations impose une certaine limite à la sensibilité de tous les appareils de mesure ; cette limite dépend de la température et de la construction de l'appareil. Cette limite de sensibilité est due à ce que la position de l'indicateur de n'importe quel appareil, quel que soit l'agencement de l'indicateur, varie par suite de ses mouvements d'agitation thermique. La lecture de l'appareil se fait en repérant la position moyenne (position d'équilibre) de l'indicateur. Or ce dernier étant animé de mouvements d'agitation thermique, oscille autour de cette position d'équilibre et ce aussi bien lors du repérage du zéro de l'appareil que lors du repérage de la position de l'indicateur après sa charge. On peut prendre pour mesure de l'erreur de repérage de la position de l'indicateur la racine carrée du carré moyen des écarts de l'indicateur par rapport à sa position moyenne. Ces erreurs de lecture ont pour conséquence une erreur de mesure de la grandeur concernée. Si la grandeur mesurée a une valeur inférieure à l'erreur de mesure, aucune mesure n'est possible et on arrive à la limite de sensibilité de l'appareil de mesure utilisé.

Illustrons ces considérations en prenant pour exemple le cas simple et pourtant bien typique d'une balance à ressort, où le rôle du « ressort » est assumé par une tige en verre ou en quartz. On utilise des balances de ce type pour la pesée de petites masses. Soit q la coordonnée verticale de l'indicateur (ici c'est l'incurvation de l'extrémité de la tige de verre) comptée de haut en bas, de sorte que sa valeur moyenne pour la balance à vide est égale à zéro. L'énergie potentielle correspondant à cette coordonnée est égale à $\alpha q^2/2$, α étant un coefficient dont la valeur dépend de la rigidité et des dimensions de l'appareil. Le carré moyen de q, i.e. le carré moyen des fluctuations, se déduit de la condition

$$\frac{\alpha \overline{q^2}}{2} = \frac{kT}{2},$$

exprimant le théorème de l'équipartition de l'énergie. On en tire

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{\alpha}.$$

Si une charge m est placée sur le plateau de la balance, la position d'équilibre q_1 se déduit de la condition

$$-\alpha q_1 + mg = 0 \quad \text{ou} \quad q_1 = \frac{mg}{\alpha}.$$

En présence d'une charge l'énergie potentielle est donnée par

$$\frac{\alpha q^2}{2} - mgq = \frac{\alpha (q - q_1)^2}{2} - \frac{\alpha q_1^2}{2}.$$

En appliquant le théorème de l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté, on trouve aussitôt qu'en présence d'une charge le carré moyen des fluctuations est égal à $\overline{(q-q_1)^2}=\frac{kT}{\alpha}$ i.e. a la même valeur que sans charge.

Posons que la mesure de la masse m est encore possible tant que le déplacement q_1 qu'elle détermine est plus grand que la racine carrée du carré moyen des fluctuations, i.e.

$$q_1 > \sqrt{\overline{q^2}} \text{ ou } \frac{mg}{\alpha} > \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}.$$

La plus petite masse pouvant être mesurée est

$$m=\frac{\sqrt{kT\alpha}}{g}.$$

L'erreur relative $\Delta m/m$ commise lors de la pesée d'une masse m arbitraire doit être posée égale à

$$\frac{\Delta m}{m}=\frac{\sqrt{\overline{q^2}}}{q_1}=\frac{\sqrt{kT\alpha}}{mg}.$$

§ 26. Influence des fluctuations sur la limite de sensibilité du galvanomètre

Commençons par établir les relations qui régissent le fonctionnement de n'importe quel galvanomètre.

Tout galvanomètre est un système susceptible d'exécuter de petites oscillations. Notons φ l'angle de déviation de son équipage mobile (aiguille ou cadre mobile) par rapport à sa position d'équilibre, K le moment d'inertie de l'équipage mobile, h le coefficient de frottement et $C\varphi$ le couple de rappel pour une déviation de l'angle φ. Lorsque le circuit du galvanomètre est traversé par un courant I_a dû à des f.é.m. extérieures, son équation du mouvement est de la forme

$$K\ddot{\varphi}+h\dot{\varphi}+C\varphi=\gamma I_a,$$

où γ est une constante.

L'amortissement de l'appareil est déterminée, premièrement, par le frottement de l'air et le frottement de la suspension de l'équipage mobile et, deuxièmement, par les pertes de chaleur par effet Joule dans le circuit du galvanomètre. Le mécanisme de l'amortissement dépend du type de galvanomètre, mais dans tous les cas il est déterminé par l'effet de freinage qu'exerce sur l'équipage mobile le champ magnétique des courants induits dans les conducteurs lors du déplacement de l'équipage mobile. En remarquant que γI est

égal au moment de la force appliqué à l'équipage mobile lorsque le circuit du galvanomètre est traversé par le courant I, on peut en conclure que les coefficients h et γ doivent être liés l'un à l'autre par des relations déterminées.

Pour établir cette liaison sans avoir à faire d'hypothèse sur la construction du galvanomètre, on procédera comme suit. On considère l'équipage mobile et le circuit du galvanomètre comme un système électromécanique couplé dont l'état est caractérisé par la coordonnée φ, la vitesse $\dot{\varphi}$ et l'intensité I du courant circulant dans le circuit, cette dernière jouant aussi le rôle de vitesse généralisée (la coordonnée correspondante est la charge qui, ne figurant pas dans l'équation, est donc cyclique). On utilisera la méthode de Lagrange pour écrire l'équation du mouvement du système. Ecrivons la fonction de Lagrange Λ sous la forme suivante:

$$2\Lambda = K\dot{\varphi}^2 + LI^2 - C\varphi^2 + 2\gamma\varphi I.$$

Les deux premiers termes de cette expression correspondent à l'énergie cinétique, le troisième à l'énergie potentielle, tandis que le dernier terme tient compte de l'interaction des courants circulant dans le circuit et dans le cadre mobile du galvanomètre. La forme de ce dernier terme est bien celle qui convient puisque sa dérivée par rapport à φ doit être égale au moment γI de la force qui s'exerce sur le cadre mobile lorsque le circuit est parcouru par un courant. En introduisant la force de frottement $-h_1\dot{\varphi}$, la force $-RI$ de la résistance électrique et la force électromotrice extérieure e, les équations de Lagrange se présenteront sous la forme

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\Lambda}{\partial\dot{\varphi}} - \frac{\partial\Lambda}{\partial\varphi} = K\ddot{\varphi} + C\varphi - \gamma I = -h_1\dot{\varphi}, \tag{26.1}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\Lambda}{\partial I} = L\frac{dI}{dt} + \gamma\dot{\varphi} = -RI + e, \tag{26.2}$$

ou

$$L\dot{I} + \gamma\dot{\varphi} + RI = e. \tag{26.3}$$

On en tire

$$I = -\frac{L\dot{I}}{R} - \frac{\gamma}{R}\dot{\varphi} + \frac{e}{R}. \tag{26.4}$$

On peut négliger le terme $L\dot{I}$ devant RI. Dans le cas d'oscillations libres du galvanomètre, on ne peut négliger $L\dot{I}$ devant RI que lorsque les processus sont assez lents, autrement dit lorsque le moment d'inertie K est tellement grand que la période propre du galvanomè-

tre est grande devant la constante de temps L/R du circuit. En combinant (26.4) et (26.1), on obtient alors

$$K\ddot{\varphi}+\left(\frac{\gamma^2}{R}+h_1\right)\dot{\varphi}+C\varphi=\gamma I_a. \tag{26.5}$$

où $I_a = e/R$ est l'intensité du courant parcourant le circuit et dû aux f.é.m. extérieures. Le coefficient de frottement total est donc égal à

$$h=\frac{\gamma^2}{R}+h_1. \tag{26.6}$$

Après avoir étalonné le galvanomètre à l'aide du courant continu, on peut graduer ses déviations en unités d'intensité de courant; dénotons-les en ces unités par Y. En posant $\dot{\varphi} = \ddot{\varphi} = 0$, on tire de (26.5) le résultat suivant:

$$Y=\frac{C}{\gamma}\varphi. \tag{26.7}$$

Si le galvanomètre est réglé, comme c'est le cas usuel, à la limite de périodicité, on a la relation suivante

$$h=2K\omega_0=\frac{2C}{\omega_0}, \tag{26.8}$$

où $\omega_0 = \sqrt{C/K}$ est la fréquence (cyclique) propre de oscillation dans le galvanomètre (pour $h = 0$).

[Déterminons maintenant la limite de sensibilité du galvanomètre déterminée par les oscillations de son point zéro. On supposera alors qu'il n'y a aucune f.é.m. extérieure. Dans ces conditions, l'intensité de courant moyenne sera nulle dans le galvanomètre. Si le circuit du galvanomètre était ouvert, la fonction de Lagrange correspondante serait égale à $\Lambda = \frac{1}{2}K\dot{\varphi}^2 - \frac{1}{2}C\varphi^2$ et le galvanomètre pourrait être assimilé à un oscillateur harmonique. Selon la loi de l'équipartition, le carré moyen des fluctuations de la déviation du galvanomètre doit vérifier la relation

$$C\overline{\varphi^2} = kT. \tag{26.9}$$

Si le circuit du galvanomètre est fermé, les mouvements du cadre mobile y induisent des courants qui interagissent avec le champ magnétique extérieur. C'est pour cette raison qu'on doit faire figurer le terme supplémentaire $\frac{1}{2}LI^2 + \gamma\varphi I$ dans la fonction de Lagrange. Cependant, conformément à la note en bas de page *), l'expression (26.9) reste valable.]

*) En toute rigueur, pour démontrer la relation (26.9), on doit procéder comme suit. A l'aide de l'expression de la fonction de Lagrange Λ, on calcule

En unités d'intensité de courant, la déviation est égale à

$$\overline{Y^2} = \frac{C^2}{\gamma^2}\overline{\gamma^2} = \frac{CkT}{\gamma^2}.$$

Si le galvanomètre est exploité à la limite de périodicité, en vertu de (26.8)

$$\frac{C}{\gamma^2} = \frac{h\omega_0}{2\gamma^2},$$

et on trouve pour le carré de la limite de sensibilité

$$\overline{Y^2} = \frac{h\omega_0}{2\gamma^2}kT.$$

En substituant, conformément à (26.6), $h = h_1 + \gamma^2/R$ et en remplaçant ω_0 par la période propre du galvanomètre $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$ (sans amortissement), on obtient

$$\overline{Y^2} = \frac{\pi}{R\tau_0}kT\left(1 + \frac{h_1 R}{\gamma^2}\right). \tag{26.10}$$

Si on peut négliger l'amortissement dû au frottement h_1 devant l'amortissement électromagnétique, on aura

$$\overline{Y^2} = \frac{\pi kT}{R\tau_0}. \tag{26.11}$$

Cette formule donne pour la limite de sensibilité du galvanomètre des valeurs mesurables et pouvant donc être décelées expérimentalement ; par exemple, pour $R = 100$ ohms et $\tau_0 = 8$ s, on trouve

$$\sqrt{\overline{Y^2}} \approx 4\cdot 10^{-12}\ \text{A}.$$

---

les impulsions

$$p_\varphi = \frac{\partial\Lambda}{\partial\dot\varphi} = K\dot\varphi, \quad p_I = \frac{\partial\Lambda}{\partial I} = LI + \gamma\varphi$$

et la fonction de Hamilton

$$H = \dot\varphi\frac{\partial\Lambda}{\partial\dot\varphi} + I\frac{\partial\Lambda}{\partial I} - \Lambda = \frac{p_\varphi^2}{2K} + \frac{(p_I - \gamma\varphi)^2}{2L} + \frac{C\varphi^2}{2}.$$

Ecrivons la loi de l'équipartition sous la forme

$$\overline{p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}} = kT, \quad \overline{q_i\frac{\partial H}{\partial p_i}} = 0 \quad \text{et} \quad \overline{q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT;$$

on obtient alors

$$\overline{p_\varphi\frac{\partial H}{\partial p_\varphi}} = \overline{p_\varphi\dot\varphi} = \overline{K\dot\varphi^2} = kT, \quad \overline{p_I\frac{\partial H}{\partial I}} = \overline{p_I I} = \overline{LI^2} = \gamma\overline{\varphi I} = kT, \tag{a}$$

$$\overline{\varphi\frac{\partial H}{\partial p_I}} = \overline{\varphi I} = 0, \quad \overline{\varphi\frac{\partial H}{\partial\varphi}} = -\overline{\varphi\frac{\partial\Lambda}{\partial\varphi}} = \overline{C\varphi^2} - \frac{\gamma\overline{\varphi I}}{L} = kT. \tag{b}$$

De (a) et (b) on déduit (26.9).

L'expression (26.11) pour la limite de sensibilité a été vérifiée expérimentalement et a été trouvée en bon accord avec les résultats de l'expérience. On démontre aussi que les vibrations du zéro du galvanomètre, décelées bien avant que fût élaborée la théorie, étaient bien dues aux fluctuations définies par la formule (26.11).

§ 27. Fluctuations du volume occupé par un gaz ou un liquide. Limite de sensibilité du thermomètre à gaz

Dans ce paragraphe, on se propose de calculer la limite de sensibilité du thermomètre à gaz. On considérera un thermomètre à gaz à pression constante, celle-ci étant maintenue à l'aide d'une colonne de mercure bouchant son tube de mesure. Pour déterminer la température, on doit mesurer la variation du volume occupé par le gaz en repérant la position de la frontière inférieure de la colonne de mercure. Il faut donc calculer les fluctuations du volume occupé par le gaz. On s'abstiendra de postuler qu'il s'agit d'un gaz parfait afin que les résultats restent valables même si l'appareil est rempli de liquide.

Par conséquent, on aura à traiter le problème des fluctuations du volume occupé par un gaz ou par un liquide soumis à une pression extérieure donnée. Ce problème peut être résolu en considérant que le système étudié se compose (comme au § 14) de N molécules de gaz et d'un piston (colonne de mercure) dont la position se trouve déterminée dès qu'on se fixe le volume occupé par le gaz. En utilisant les mêmes notations qu'au § 14, on peut écrire l'expression de la probabilité d'état du système sous la forme suivante:

$$\exp\left\{\frac{\Phi - H(p_{1x}, \ldots, p_{Nz}, x_1, \ldots, z_N) - PV - p_V^2/2M}{\Theta}\right\} \times$$
$$\times\, dV\, dp_V\, dx_1 \ldots dz_N\, dp_{1x} \ldots dp_{Nz}. \qquad (27.1)$$

On obtient la probabilité d'une valeur déterminée de V qui nous intéresse par l'intégration sur $x_1, \ldots, z_N, p_{1x}, \ldots, p_{Nz}$ et sur p_V. L'intégrale $\int e^{-H/\Theta} dx_1 \ldots dp_{Nz}$ est justement l'intégrale d'état du gaz qui est égale à $e^{-\Psi(V)/\Theta}$. Par conséquent, la probabilité cherchée est

$$w(V)\, dV = \sqrt{2\pi M\Theta}\, e^{(\Phi - \Psi - PV)/\Theta}\, dV, \qquad (27.2)$$

Φ devant être déterminé à partir de la condition

$$\int_0^\infty w(V)\, dV = 1. \qquad (27.3)$$

La quantité $\Psi(V) + PV$ est égale à l'énergie libre $\varphi(V)$ (plus exactement au potentiel thermodynamique) du gaz à la pression

extérieure P lorsqu'il occupe le volume V. Par conséquent,

$$w(V)\,dV = \sqrt{2\pi M\Theta}\; e^{(\Phi-\varphi)/\Theta}\,dV. \tag{27.4}$$

L'énergie libre φ est proportionnelle au nombre N de particules (pour une densité donnée) et présente un minimum pour le volume d'équilibre V_0 que l'on déduit de la condition

$$\frac{\partial\varphi}{\partial V} = \frac{\partial\Psi}{\partial V} + P = 0. \tag{27.5}$$

Comme N est un très grand nombre, le facteur $e^{-\varphi/\Theta}$ présente un maximum aigu à proximité de $V = V_0$. De ce fait la valeur de $w(V)$ n'est notablement différente de zéro que pour les petites différences $V - V_0$, de sorte qu'on peut développer φ, figurant dans l'exposant, en une série de puissances et ne garder que les termes du second ordre, en posant

$$\varphi(V) = \varphi(V_0) + \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial V^2}\right)_0 \frac{(V-V_0)^2}{2} = \varphi(V_0) + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial V^2}\right)_0 \frac{(V-V_0)^2}{2}. \tag{27.6}$$

En portant cette expression dans (27.4), il vient

$$w(V)\,dV = C\exp\left\{-\frac{1}{2\Theta}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial V^2}\right)_0 (V-V_0)^2\right\} dV, \tag{27.7}$$

où C est une constante que l'on calcule à l'aide de (27.3) [le maximum de $w(V)$ étant aigu, on peut intégrer dans (27.3) de $-\infty$ à $+\infty$]. On obtient ainsi la distribution de Gauss.

A l'aide de cette distribution on trouve sans peine pour le carré moyen des fluctuations

$$\overline{\Delta V^2} = \overline{(V-V_0)^2} = \frac{\Theta}{(\partial^2\Psi/\partial V^2)_0} = \frac{kT}{-\partial p/\partial V}. \tag{27.8}$$

Pour un gaz parfait

$$-\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{NkT}{V^2},$$

de sorte que

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{V^2}{N}. \tag{27.9}$$

Dans la pratique des mesures, pour passer de la variation du volume du thermomètre à gaz à celle de la température, on utilise l'équation de Clapeyron, i.e. la formule

$$\delta T = \frac{P\delta V}{Nk} = \frac{T}{V}\delta V.$$

La limite de sensibilité cherchée du thermomètre à gaz s'obtient en posant ici

$$\delta V = \sqrt{\overline{\Delta V^2}}.$$

Elle sera égale à

$$\delta T = T/\sqrt{N}. \tag{27.10}$$

Si, par exemple, le thermomètre à gaz renferme une mole de gaz (son volume est donc égal à 22,4 l), N est la constante d'Avogadro égale à $6{,}02 \cdot 10^{23}$ mole^{-1} et par conséquent

$$\delta T = T/(7{,}7 \cdot 10^{11}) = 1{,}2 \cdot 10^{-12}\, T,$$

valeur extrêmement petite ne pouvant être pratiquement atteinte [25].

§ 28. Fluctuations de la densité et du nombre de particules dans les systèmes à particules indépendantes (gaz, solutions)

Soit un gaz parfait occupant un volume V est comportant N particules (molécules). Délimitons un volume v dans le gaz et cherchons à calculer le carré moyen des écarts du nombre n de particules contenues dans le volume v par rapport au nombre moyen $\bar{n}$, ainsi que la probabilité pour que le nombre de particules dans ce volume soit égal à n. Pour un gaz parfait, conformément aux résultats déjà établis, les arrivées de molécules différentes dans le volume v sont des événements indépendants.

Notons que les résultats ultérieurs sont également applicables aux molécules du soluté dans le cas d'une solution ou aux particules colloïdales en suspension. Dans le cas des gaz (même s'ils sont soumis à un champ de forces extérieures), ces résultats s'appliquent aussi aux fluctuations du nombre de particules dont les vitesses sont comprises dans des limites données, autrement dit aux fluctuations du nombre de particules se trouvant dans une certaine région de l'espace des phases de la molécule. En effet, comme il découle, par exemple, de l'expression canonique des probabilités d'état du gaz, les arrivées des différentes molécules dans cette région sont des événements indépendants (la probabilité d'un état est égale au produit des probabilités pour les molécules individuelles). Dans ce cas $\bar{n}$ s'exprime naturellement en conformité avec la distribution de Maxwell.

La probabilité de trouver une particule *déterminée* dans le volume v est égale à $p = v/V$. Le nombre moyen de particules contenues dans le volume v est $\bar{n} = Np$. Quoique ce résultat soit presque évident, on peut s'assurer de sa justesse de la façon suivante. Posons $\delta_k = 1$ si la k-ième molécule se trouve dans le volume v, et $\delta_k = 0$ si cette

molécule ne s'y trouve pas. Alors on a évidemment

$$n=\sum_{k=1}^{N}\delta_k,\quad \bar{n}=\sum_{k=1}^{N}\bar{\delta}_k.$$

Or

$$\bar{\delta}_k=1\cdot p+0\cdot(1-p)=p;$$

c'est pourquoi

$$\bar{n}=\sum_{k=1}^{N}p=Np.$$

L'écart quadratique moyen $\overline{(n-\bar{n})^2}=\overline{n^2}-\bar{n}^2$ se laisse calculer de la même façon. Calculons d'abord $\overline{n^2}$. On a

$$\overline{n^2}=\overline{\left(\sum_{k=1}^{N}\delta_k\right)^2}=\sum_{k=1}^{N}\overline{\delta_k^2}+2\sum_{(k\neq j)}\overline{\delta_k\delta_j}.$$

La deuxième somme concerne toutes les paires de particules lorsque $k\neq j$ et contient $N(N-1)/2$ termes. Comme δ_k est égal soit à 1 soit à 0, $\delta_k^2=\delta_k$ et $\overline{\delta_k^2}=\bar{\delta}_k=p$, et pour $k\neq j$

$$\overline{\delta_k\delta_j}=1\cdot1\cdot p^2+2\cdot1\cdot0\cdot(1-p)\,p+0\cdot0\cdot(1-p^2)=p^2.$$

Par conséquent,

$$\overline{n^2}=Np+N(N-1)\,p^2$$

et

$$\overline{(n-\bar{n})^2}=\overline{n^2}-\bar{n}^2=Np(1-p)=\bar{n}(1-p). \tag{28.1}$$

Si la probabilité $p=v/V$ est tellement petite qu'on peut la négliger devant l'unité (ce qui implique que le volume v est très petit devant V), la formule (28.1) se réduit à

$$\overline{(n-\bar{n})^2}=\bar{n}. \tag{28.2}$$

Cette formule joue un rôle déterminant dans la théorie de tous les phénomènes liés aux fluctuations.

La valeur moyenne de la densité prise sur un volume v est égale à $\rho=m\,(n/v)$. L'écart relatif du nombre de particules par rapport au nombre moyen est égal à l'écart relatif de la densité ρ par rapport à la densité moyenne, i.e.

$$\frac{n-\bar{n}}{\bar{n}}=\frac{\rho-\bar{\rho}}{\bar{\rho}}.$$

Le carré moyen de cette quantité est égal à

$$\frac{\overline{(n-\bar{n})^2}}{\bar{n}^2}=\frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\bar{\rho}^2}=\frac{1}{\bar{n}}=\frac{1}{N_1v}, \tag{28.3}$$

où N_1 est le nombre moyen de particules contenues dans l'unité de volume (c'est la concentration de particules). On voit que les écarts relatifs de la densité diminuent à mesure que le volume V et la concentration N_1 augmentent.

La probabilité de présence dans le volume V de n particules quelconques du nombre total N de particules est donnée par la formule

$$W(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\, p^n (1-p)^{N-n}. \tag{28.4}$$

En effet, la probabilité pour que n particules déterminées se trouvent contenues dans le volume v et que les particules restantes se trouvent hors de ce volume, est égale, selon le théorème de la multiplication des probabilités, à $p^n(1-p)^{N-n}$. On peut choisir ces n particules de $\frac{N!}{n!\,(N-n)!}$ manières différentes; selon le théorème de composition des probabilités, c'est par ce nombre qu'on doit multiplier la quantité $p^n\,(1-p)^{N-n}$ pour trouver la probabilité $W(n)$. A l'aide de cette expression de la probabilité, on peut retrouver les expressions du nombre moyen $\bar{n}$ et du carré moyen des écarts $\overline{(n-\bar{n})^2}$:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{N} nW(n), \quad \overline{(n-\bar{n})^2} = \sum_{n=0} (n-\bar{n})^2 W(n).$$

Après avoir calculé ces sommes, on retrouvera les résultats qui ont déjà été obtenus plus haut.

Pour la plupart des applications, ce sont les deux cas limites qui comptent surtout.

1. *Cas de Poisson*, où le volume V est beaucoup plus grand que v, et N est très grand devant $\bar{n}$ et n. Ce cas se réalise pour $N \to \infty$ lorsque $\bar{n} = Np$ est constant (et pas nécessairement grand), de sorte que lors de ce passage à la limite, p doit tendre vers zéro. En remarquant que $p = \bar{n}/N$ et en écrivant $W(n)$ sous la forme

$$W(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} =$$

$$= \left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^N \frac{\bar{n}^n}{n!}\, \frac{\left(1-\frac{1}{N}\right)\left(1-\frac{2}{N}\right)\cdots\left(1-\frac{n-1}{N}\right)}{\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^n},$$

on obtient, lors du passage à la limite $N \to \infty$, la formule de Poisson

$$W(n) = e^{-\bar{n}}\, \frac{\bar{n}^n}{n!}. \tag{28.5}$$

Cette formule peut servir, par exemple, au calcul de la probabilité de trouver dans le champ de l'ultramicroscope un certain nombre de particules colloïdales.

2. *Cas de Laplace*. Ce cas se réalise lorsque $p = v/V$ est arbitraire et N est très grand, de sorte que le nombre moyen de particules contenues dans le volume v égal à $\overline{n} = Np$ est très grand. Pour trouver la formule qui correspond à ce cas, il faut passer dans (28.4)

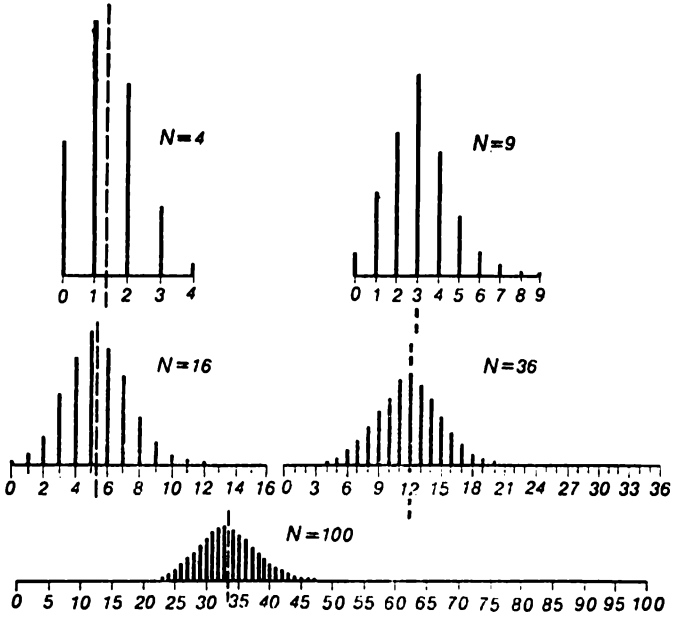


Fig. 11

à la limite $N \to \infty$ à p constante. La démonstration de cette formule peut être trouvée dans tous les cours de calcul des probabilités*). Cette formule est de la forme

$$\lim_{N\to\infty} \frac{W(n)}{\dfrac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}} \exp\left\{-\dfrac{(n-Np)^2}{2Np(1-p)}\right\}} = 1.$$

Par conséquent, lorsque N est grand, on peut utiliser la formule approchée

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}} \exp\left\{-\frac{(n-Np)^2}{2Np(1-p)}\right\}. \tag{28.6}$$

On a représenté sur la figure 11 l'allure de variation de $W(n)$ pour différents N et pour $p = 1/3$. Avec $N = 100$ les valeurs de $W(n)$

*) Voir, par exemple: Markov A. A., *Calcul des probabilités*, 4e éd., M., Gosizdat, 1924 (en russe); Bernstein S. N., *Théorie des probabilités*, 4e éd., M., L., ONTI, 1946 (en russe); Mieses R., *Wahrscheinlichkeitrechnung*. [Gnédenko B. V., *Cours de théorie des probabilités*, 5e éd., M., Naouka, 1969 (en russe).]

sont déjà en bon accord avec la formule (28.6). Il est évident que la courbe (28.6) est « gaussienne » ; elle est symétrique, ce qui signifie que les probabilités des écarts positifs et négatifs sont égales.

Jusqu'ici on n'a envisagé que les fluctuations du nombre de particules contenues dans un volume v déterminé délimité au sein d'un volume V. Dans nombre de cas, on peut avoir intérêt à connaître la formule des probabilités de distribution du nombre de particules entre un grand nombre de volumes $v_1, v_2, \ldots$ délimités au sein du volume V. Pour le cas d'un gaz, on peut énoncer le théorème suivant concernant les fluctuations des nombres de particules contenues dans ces différents volumes. Si v_1 et v_2 sont deux petits volumes délimités à l'intérieur d'un récipient fermé de volume V, les fluctuations des nombres de particules qui y sont contenues sont statistiquement indépendantes. On s'abstiendra de démontrer ce théorème, mais on donnera la déduction directe de l'un de ses corollaires, qui joue un rôle important dans la théorie de la diffusion de la lumière dans les gaz. Montrons que pour ces deux petits volumes la valeur moyenne du produit des fluctuations (écarts par rapport à la moyenne) des nombres de particules $\overline{\Delta n_1 \Delta n_2}$ est égale à zéro.

Pour le démontrer, on procédera de façon analogue à ce qui a été fait pour arriver à la formule (28,1). Posons $\delta_k^{(1)} = 1$ si la k-ième particule est contenue dans le volume v_1, et posons $\delta_k^{(1)} = 0$ dans le cas contraire. De même $\delta_k^{(2)}$ sera égal à 1 ou à 0 suivant que la k-ième particule est contenue ou n'est pas contenue dans le volume v_2. On a donc

$$n_1 = \sum_{k=1}^{N} \delta_k^{(1)}, \quad n_2 = \sum_{j=1}^{N} \delta_j^{(2)},$$

et par suite

$$\overline{n_1 n_2} = \sum_{k,\, j=1}^{N} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}} = \sum_{k=1}^{N} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_k^{(2)}} + \sum_{j \neq k} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}}.$$

La deuxième somme concerne tous les indices k et j inégaux et comporte $N(N-1)$ termes. En dénotant les probabilités d'arrivée d'une particule donnée dans les volumes v_1 et v_2 respectivement par $p_1 = v_1/V = \overline{n}_1/N$ et $p_2 = v_2/V = \overline{n}_2/N$, on trouve pour les valeurs moyennes (espérances mathématiques) $\overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}}$ (avec $k \neq j$) :

$$\overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}} = 1 \cdot 1 \cdot p_1 p_2 + 1 \cdot 0 \cdot p_1 (1 - p_2) + \\ + 0 \cdot 1 \cdot (1 - p_1) p_2 + 0 \cdot 0 \cdot (1 - p_1)(1 - p_2) = p_1 p_2.$$

Puisque ne serait-ce que l'une des quantités $\delta_k^{(1)}$ ou $\delta_k^{(2)}$ est toujours égale à zéro on a

$$\overline{\delta_k^{(1)} \delta_k^{(2)}} = 0.$$

Il s'ensuit que

$$\overline{n_1 n_2} = N(N-1)\, p_1 p_2 = \bar{n}_1 \bar{n}_2 - \frac{\bar{n}_1 \bar{n}_2}{N}$$

et

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} \equiv \overline{(n_1 - \bar{n}_1)(n_2 - \bar{n}_2)} = \overline{n_1 n_2} - \bar{n}_1 \bar{n}_2 = -\frac{\bar{n}_1 \bar{n}_2}{N}.$$

Lorsque N est très grand devant $\bar{n}_1$ et $\bar{n}_2$, $\bar{n}_1 \bar{n}_2 / N$ est très petit, et à la limite pour $N \to \infty$

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} = 0. \tag{28.7}$$

Simultanément devient nul le « coefficient de corrélation » des fluctuations dans les volumes v_1 et v_2 qui est égal à

$$\frac{\overline{\Delta n_1 \Delta n_2}}{\sqrt{\overline{\Delta n_1^2}\,\overline{\Delta n_2^2}}} = \frac{-\bar{n}_1 \bar{n}_2 / N}{\sqrt{\bar{n}_1 (1-p_1)\, \bar{n}_2 (1-p_2)}} \approx -\frac{\sqrt{\bar{n}_1 \bar{n}_2}}{N}$$

et qui constitue une mesure des liens statistiques entre les fluctuations dans ces volumes.

§ 29. Diffusion moléculaire de la lumière

La distribution non homogène de la densité résultant des fluctuations conduit à ce que le milieu devient *optiquement inhomogène*, en ce sens qu'en ses divers points l'indice de réfraction a des valeurs quelque peu différentes. Ceci provoque la *diffusion de la lumière* dont l'étude permet de se faire une idée de la grandeur des fluctuations. On montrera dans ce qui suit que pour les gaz et les liquides l'intensité de la lumière diffusée par un corps ayant un volume quelconque est proportionnelle au carré moyen des fluctuations du nombre de particules du corps.

Pour pouvoir calculer l'intensité de la lumière diffusée (visible, ultraviolette ou infrarouge), on peut considérer que le corps est continu et caractériser ses propriétés optiques à l'aide d'un indice de réfraction variant d'un point à l'autre par suite des fluctuations. Cela permet d'utiliser les équations macroscopiques du champ électromagnétique :

$$\dot{\mathbf{E}} + 4\pi \dot{\mathbf{P}} = c \operatorname{rot} \mathbf{H}, \quad \dot{\mathbf{H}} = -c \operatorname{rot} \mathbf{E}, \tag{29.1}$$

où $\mathbf{E}$ est l'intensité du champ électrique, $\mathbf{H}$ l'intensité du champ magnétique et $\mathbf{P}$ la polarisation du milieu. La polarisation est définie par l'équation

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \tag{29.2}$$

où $\varepsilon = \mu^2$ est la permittivité diélectrique *optique moyenne* du milieu (μ est l'indice de réfraction pour la lumière d'une fréquence ω donnée); ε ne dépend pas des coordonnées, $\Delta\varepsilon$ est la variation de la permittivité diélectrique optique due aux fluctuations. C'est donc une fonction du point.

La résolution du problème de la propagation de la lumière dans un milieu inhomogène se trouve grandement facilitée par le fait que la partie alternative $\Delta\varepsilon$ de la permittivité diélectrique est petite. On peut alors représenter le champ régnant dans le milieu sous forme d'une somme des vecteurs $\mathbf{E}_0$, $\mathbf{H}_0$ du champ de l'onde incidente que l'on aurait en l'absence de fluctuations, et des vecteurs supplémentaires $\mathbf{E}_1$, $\mathbf{H}_1$ du champ déterminé par les fluctuations. On a donc

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1. \tag{29.3}$$

Les quantités $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{H}_1$ sont les vecteurs champ de la *lumière diffusée* et ce sont ces vecteurs que l'on cherchera à calculer. Remarquons d'abord que la présence des fluctuations dans le milieu détermine l'apparition d'une polarisation supplémentaire égale à

$$\Delta\mathbf{P} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\mathbf{E}.$$

Comme les fluctuations sont petites et qu'en conséquence l'intensité $\mathbf{E}_1$ du champ de la lumière diffusée est petite devant $\mathbf{E}_0$, on peut remplacer, dans la formule ci-dessus, $\mathbf{E}$ par $\mathbf{E}_0$ en négligeant le terme $\frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\mathbf{E}_1$ qui est de l'ordre de $(\Delta\varepsilon)^2$. On posera donc

$$\Delta\mathbf{P} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\mathbf{E}_0. \tag{29.4}$$

Puisqu'on doit poser que $\mathbf{E}_0$ et $\Delta\varepsilon$ sont connus, la valeur de $\Delta\mathbf{P}$ est donnée, de sorte que la détermination de $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{H}_1$ se trouve ramenée au calcul des vecteurs champ dans un milieu de permittivité ε d'après une distribution donnée de la polarisation $\Delta\mathbf{P}$. On peut dire aussi que le champ est défini d'après une distribution donnée des moments électriques dans le milieu et sera évidemment égal à la somme des champs dus à la variation de polarisation $\Delta\mathbf{P}$ dans différents volumes du corps. La polarisation supplémentaire $\Delta\mathbf{P}$ crée dans le volume dv un moment électrique $\mathbf{p} = \Delta\mathbf{P}\,dv$. Le champ qu'elle crée est celui d'un *dipôle de Hertz* ayant ce même moment électrique.

Le champ du dipôle *) peut être déduit du *vecteur de Hertz*

$$\mathbf{\Pi} = \frac{\mathbf{p}\,(t - r\sqrt{\varepsilon}/c)}{\varepsilon r}, \tag{29.5}$$

*) Voir, par exemple: Cohn E., *Das elektromagnetische Feld*, 1927, p. 230; Tamm I. E., *Fondements de la théorie de l'électricité*, 9e édition, M., Naouka, 1976, § 99 (en russe). On y donne la solution du problème pour $\varepsilon = 1$.

où $c/\sqrt{\varepsilon} = c/\mu$ est la vitesse de la lumière dans le milieu. On calcule les vecteurs $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{H}_1$ d'après les formules

$$\mathbf{E}_1 = \nabla \operatorname{div} \mathbf{\Pi} - \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathbf{\Pi}}, \quad \mathbf{H}_1 = \frac{\varepsilon}{c} \operatorname{rot} \dot{\mathbf{\Pi}}. \tag{29.6}$$

Supposons que l'onde lumineuse incidente soit monochromatique à polarisation rectiligne dont les vibrations électriques sont orientées suivant l'axe des z. On posera que son amplitude est égale à l'unité. Au point où se trouve le volume dv on a alors

$$E_{0z} = e^{i\omega t}, \quad E_{0x} = E_{0y} = 0, \tag{29.7}$$

$$p = p_z = \Delta P\, dv = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E_{0z}\, dv = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} e^{i\omega t}\, dv. \tag{29.8}$$

Le vecteur de Hertz est dirigé suivant l'axe des z et a pour valeur

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi}_z = \frac{\Delta\varepsilon\, dv}{4\pi\, er} \mathbf{k} \exp i\omega \left(t - \frac{r\mu}{c}\right). \tag{29.9}$$

$\mathbf{k}$ étant le vecteur unité suivant l'axe des z.

En utilisant (29.6) on déduit les vecteurs $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{H}_1$; à des distances de dv, qui sont grandes devant la longueur d'onde (i. e. dans la zone d'onde), le vecteur $\mathbf{E}_1$ est dirigé suivant le méridien d'un système de coordonnées sphériques dont l'axe polaire est dirigé suivant l'axe des z, tandis que le vecteur $\mathbf{H}_1$ est dirigé suivant un parallèle de ce même système de coordonnées ; on trouve

$$E_1 = E_{1\vartheta} = \frac{\omega^2 \Delta\varepsilon\, dv \sin\vartheta}{4\pi c^2 r} \exp i\omega \left(t - \frac{r\mu}{c}\right). \tag{29.10}$$

Le rapport du carré moyen de l'amplitude E_1 au carré de l'amplitude E_0 (qui a été prise pour unité) donne le rapport de la densité d'énergie de la lumière diffusée à la densité d'énergie de la lumière incidente, i.e. le rapport de leurs intensités. Ce rapport est donné par l'expression

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2} \overline{\Delta\varepsilon^2}\, dv^2. \tag{29.11}$$

Le problème consiste donc à calculer la quantité $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ pour le volume dv.

Pour résoudre le problème optique, on a posé que le volume dv était infiniment petit. Or, ce qui importait surtout, était qu'il fût petit devant la longueur d'onde. Dans les calculs statistiques de la quantité $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ on pourra donc admettre que dv est fini. La variation de permittivité diélectrique $\Delta\varepsilon$ dans le volume dv est déterminée par la variation de densité $\Delta\rho$ dans ce même volume. On a évidemment $\Delta\rho/\bar{\rho} = (n - \bar{n})/\bar{n} = \Delta n/\bar{n}$, $\bar{n}$ étant le nombre de particules et n le nombre moyen de particules contenues dans le volume dv.

Après avoir développé $\Delta\varepsilon$ en une série de puissances de $\Delta\rho$ et en ne gardant que le terme linéaire de ce développement, on trouve

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho. \tag{29.12}$$

Le carré moyen de ε est égal à

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \overline{\Delta\rho^2}. \tag{29.13}$$

En substituant cette expression dans (29.11) il vient

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \overline{\Delta\rho^2}\, dv^2. \tag{29.14}$$

Ce rapport représente l'intensité de la lumière diffusée par un volume dv qui est très petit devant la longueur d'onde. Or, dans les observations, on a affaire à des volumes qui sont grands par rapport à la longueur d'onde. En règle générale, pour trouver l'intensité de la lumière diffusée par un grand volume, on doit faire la somme des champs de la lumière diffusée par les différents éléments de ce volume, compte tenu des différences de phase entre ces champs, et calculer ensuite l'intensité du champ résultant.

Néanmoins, dans les cas simples (diffusion par les gaz ou les liquides se trouvant dans des états assez éloignés du point critique), ce problème peut être résolu plus simplement. Cela tient à ce que dans tous ces cas les rayons lumineux diffusés par deux volumes dv_1 et dv_2, tous deux petits devant la longueur d'onde, *ne sont pas cohérents* entre eux. La raison en est que les fluctuations de la densité dans les volumes dv_1 et dv_2 sont *statistiquement indépendantes*, ce qui implique que

$$\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = 0. \tag{29.15}$$

Pour un gaz parfait, ce résultat découle directement de la formule rigoureuse (28.6) exprimant l'indépendance des fluctuations du nombre de particules dans des volumes différents. En remarquant que

$$\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = \overline{\rho^2}\,\frac{\overline{\Delta n_1\Delta n_2}}{n_1 n_2}$$

on retrouve aisément la formule (29.15).

Pour les liquides et les gaz non parfaits, cette indépendance sera démontrée au § 32. Dans ces cas, elle se réalise si les dimensions des volumes dv_1 et dv_2 sont grandes devant le rayon d'action des forces moléculaires qui est de l'ordre de 10^{-7} cm. On peut choisir dv_1 et dv_2 de façon que cette condition soit vérifiée et qu'en même temps les dimensions de dv_1 et dv_2 soient petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière visible (10^{-5} cm).

De (29.15) il découle directement que la lumière diffusée par des volumes dv_1 et dv_2 distincts est incohérente. En effet, conformément à (29.10), (29.12), l'intensité $\mathbf{E}_i$ de la lumière diffusée par dv_i est proportionnelle aux fluctuations de la densité $\Delta\rho_i$ dans cet élément de volume et peut être écrite sous la forme

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{A}_i \Delta\rho_i,$$

où $\mathbf{A}_i$ est un facteur indépendant de $\Delta\rho_i$. L'intensité de la lumière diffusée par un volume v constitué par les volumes élémentaires dv_1, dv_2, . . ., est proportionnelle à $\overline{|\mathbf{E}|^2}$, $\mathbf{E}$ étant l'intensité du champ de la lumière diffusée par tout le volume v:

$$\mathbf{E} = \sum \mathbf{E}_i = \sum \mathbf{A}_i \Delta\rho_i.$$

Le carré moyen de $\mathbf{E}$ est égal à

$$\overline{|\mathbf{E}|^2} = \overline{\left|\sum \mathbf{A}_i \Delta\rho_i\right|^2} = \sum_i |\mathbf{A}_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} + \sum_{i \neq k} \mathbf{A}_i \mathbf{A}_k^* \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k}.$$

Dans les cas où les fluctuations qui se produisent dans différents volumes sont statistiquement indépendantes (conformément à (29.15)), $\overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k} = 0$ et par conséquent

$$\overline{|\mathbf{E}|^2} = \sum |\mathbf{A}_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} = \sum \overline{|\mathbf{E}_i|^2}. \tag{29.16}$$

résultat qui démontre notre assertion.

A grande distance du volume diffusant, le facteur $|A_i|^2$ figurant auprès de $\Delta\rho_i^2$ dans (29.16) et dépendant de v peut être posé égal pour tous les volumes dv, ce qui implique que la sommation des expressions $|A_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2}$ sur tous les volumes dv se ramène à leur multiplication par v/dv. On trouve ainsi l'expression suivante de l'intensité de la lumière diffusée par le volume v:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2 \vartheta}{(4\pi c^2 r)^2} \left(\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \frac{\overline{\Delta\rho^2}\, dv}{\overline{\rho^2}}\, v. \tag{29.17}$$

Pour les gaz, selon (28.3), on a $\overline{\Delta\rho^2}/\overline{\rho^2} = 1/N_1 dv$; en outre, la dépendance de ε avec la densité est donnée avec une approximation suffisante par la relation

$$\varepsilon - 1 = \text{const} \cdot \rho,$$

de sorte que

$$\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = \varepsilon - 1 = \mu^2 - 1.$$

Comme l'indice de réfraction μ est peu différent de l'unité, on peut remplacer $\mu^2 - 1 = (\mu - 1)(\mu + 1)$ par $2(\mu - 1)$, et par suite

$$\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = 2(\mu - 1).$$

L'intensité de la lumière diffusée par un gaz est donc

$$\frac{I_1}{I_0}=\frac{\omega^4 \sin^2 \vartheta\,(\mu-1)^2\, v}{(2\pi c^2 r)^2 N_1}.$$

Notons que dans le cas des gaz cette expression coïncide avec celle que l'on obtient en supposant que lors de la diffusion de la lumière les molécules individuelles émettent des ondes qui *ne sont pas cohérentes* entre elles. On peut s'en rendre compte sans faire de calculs en considérant des gaz tellement raréfiés que les distances entre les molécules y sont très grandes par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Dans ce cas les différences de phase des ondes diffusées auront toutes les valeurs de 0 à 2π avec la même probabilité. On doit cependant tenir compte de ce qu'on ne peut calculer l'énergie de la lumière diffusée en faisant la somme des énergies de la lumière diffusée par les molécules individuelles que dans le cas des gaz parfaits pour lesquels $\overline{\Delta n^2} = \bar{n}$.

On sait que la couleur bleue du ciel, ainsi que la polarisation de la lumière céleste s'expliquent par la diffusion de la lumière par les molécules de l'atmosphère terrestre. Les conclusions quantitatives de la théorie de la diffusion par les gaz dans la forme qui vient d'être exposée sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues, par exemple, avec les gaz rares (hélium, argon). Pour les autres gaz, le gaz carbonique par exemple, on constate des écarts par rapport aux résultats théoriques. Selon la théorie exposée plus haut, si la lumière incidente est polarisée rectilignement, la lumière diffusée sera totalement polarisée. Dans les expériences, on n'arrive à ce résultat que lorsque le gaz est composé de molécules à symétrie sphérique, ce qui est le cas pour les gaz rares. Pour le gaz carbonique et tous les autres gaz dont les molécules sont asymétriques, la lumière diffusée n'est que *partiellement* polarisée. Cela tient à ce que, dans ce dernier cas, le gaz étant en moyenne optiquement isotrope, les fluctuations peuvent y provoquer des *écarts locaux par rapport à l'isotropie optique*. Compte tenu de cette remarque, la théorie est en mesure d'expliquer en détail tous les résultats expérimentaux pour les gaz.

§ 30. Le principe de Boltzmann

On a vu que l'existence des fluctuations résultait directement de nos conceptions de l'équilibre thermodynamique. Dans tout problème concernant les fluctuations à l'état d'équilibre thermodynamique, on cherche à déterminer la distribution des probabilités pour un paramètre intérieur quelconque du système, autrement dit pour une certaine fonction des coordonnées q_1, q_2, . . ., qui caractérisent l'état du système, ou la distribution des probabilités pour plusieurs paramètres intérieurs ξ_1, ξ_2, ξ_3, . . . Dans de nombreux cas il suffit

de connaître les carrés moyens des fluctuations de ces paramètres, i.e. des quantités $\overline{(\xi_i - \bar{\xi}_i)^2}$ qui donnent une mesure des fluctuations de ces paramètres. Les méthodes générales de la thermodynamique statistique permettent en principe de résoudre ce problème, à condition de connaître la structure moléculaire du système considéré. Dans ce cas en effet, pour un système isotherme, la distribution canonique donne la distribution pour toutes les coordonnées et impulsions du système; il s'ensuit qu'on peut en déduire la distribution des probabilités pour n'importe quelle fonction de ces variables. Aux §§ 27 et 28 il a été montré comment l'application de ce procédé avait permis de résoudre des problèmes simples concernant les effets des fluctuations.

Il est bien naturel de se demander de quoi dépendent les fluctuations d'un paramètre donné, pour quelles variables les fluctuations sont grandes et pour quelles autres elles sont petites et comment elles dépendent des propriétés du système. Il importe aussi de savoir si on peut donner une solution aux problèmes concernant les fluctuations (par exemple au problème des fluctuations de la densité dans les liquides) sans connaître en détail la structure du système et ne connaissant que ses caractéristiques phénoménologiques.

La réponse à ces questions a été donnée dans les travaux de Smoluchowski et d'Einstein, qui utilisèrent pour cela le *principe de Boltzmann*. Ce principe établit une relation entre le rapport des probabilités de deux états arbitraires (états hors d'équilibre en général) du système isotherme et la différence des *énergies libres* de ces états. Dans le cas d'un système énergétiquement fermé, le principe de Boltzmann lie le rapport des probabilités de deux états à la différence de leurs *entropies*.

En traitant le problème des fluctuations du volume du thermomètre à gaz, on a obtenu la formule (27.4). C'est cette formule qui exprime le principe de Boltzmann dans ce cas particulier. Cette formule montre que la probabilité de fluctuations du volume V peut être écrite sous la forme

$$w(V)\,dV = \text{const}\cdot\exp\left\{-\frac{\varphi(V)-\Phi}{\Theta}\right\}dV,$$

où Φ est l'énergie libre (à pression extérieure constante ou autrement dit potentiel thermodynamique) à l'état d'équilibre et $\varphi(V)$ la valeur de l'énergie libre à la même pression extérieure P mais pour un volume V différent du volume à l'équilibre. Le rapport des probabilités de ces deux états caractérisés par les volumes V_1 et V_2 est égal à

$$\frac{w(V_1)}{w(V_2)} = \exp\left\{-\frac{\varphi(V_1)-\varphi(V_2)}{\Theta}\right\}.$$

Dans le cas général d'un système enfermé dans un thermostat ayant une température donnée, on peut formuler le principe de Boltzmann

de façon analogue à sa formulation dans le cas particulier envisagé ci-dessus. Soient deux états 1 et 2 (dans le cas général, ne coïncidant pas avec des états d'équilibre) caractérisés par des valeurs déterminées des paramètres intérieurs $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$. Pour l'état 1 ces paramètres seront dénotés par $\xi_i^{(1)}$ et pour l'état 2 par $\xi_i^{(2)}$. Soit

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)\, d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n$$

la probabilité de l'état caractérisé par les valeurs des paramètres ξ_i comprises dans les intervalles $(\xi_i, \xi_i + d\xi_i)$. Dans ce cas,

$$\frac{w_1}{w_2} = \exp\left\{-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\Theta}\right\}. \tag{30.1}$$

Notons que $w_1 = w(\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \ldots, \xi_n^{(1)})$, $w_2 = w(\xi_1^{(2)}, \xi_2^{(2)}, \ldots, \xi_n^{(2)})$; Θ désigne comme toujours kT, T étant la température du thermostat; $\psi_1 = \psi(\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \ldots, \xi_n^{(1)})$ et $\psi_2 = \psi(\xi_1^{(2)}, \xi_2^{(2)}, \ldots, \xi_n^{(2)}$ désignent les énergies libres de ces deux états. Si l'un des états est un état d'équilibre et le second un état différent caractérisé par les valeurs des paramètres $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$, à la place de (30.1) on écrira évidemment

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)\, d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_n = \text{const} \cdot e^{-\Delta\psi/\Theta}\, d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_n, \tag{30.2}$$

où $\Delta\psi$ est la différence des énergies libres de l'état considéré et de l'état d'équilibre.

Le principe de Boltzmann est une conséquence des principes généraux de la thermodynamique statistique; on montrera au § 31 comment on fait pour le déduire, quelles sont ses limites d'application et on y précisera sa formulation. Le principe de Boltzmann fournit des réponses aux questions posées au début de ce paragraphe. La relation (30.2) montre que plus l'énergie libre du système à l'état considéré diffère de sa valeur minimale correspondant à l'état d'équilibre, plus la probabilité de cet état est petite. Comme la probabilité d'un état est égale au temps relatif de séjour dans cet état, on peut dire que les systèmes passent le plus de temps dans des états proches des états d'équilibre. La différence des énergies libres $\Delta\psi$ est égale au travail isotherme qu'il faut effectuer pour faire passer le système, de façon réversible, de l'état d'équilibre à l'état considéré. Il s'ensuit que ce sont les états exigeant peu de travail pour passer à l'état d'équilibre qui possèdent la plus grande probabilité de réalisation.

A l'aide de la relation (30.2) qui exprime le principe de Boltzmann pour un système enfermé dans un thermostat, on arrive à calculer les probabilités des états hors d'équilibre en se servant des données empiriques relatives aux propriétés du système considéré. Pour ce faire, on doit commencer par calculer à l'aide de la thermodynamique phénoménologique la valeur de l'énergie libre de l'état hors d'équilibre considéré, trouver ensuite la valeur de $\Delta\psi$ et la substituer dans (30.2).

Si on ne dispose que de données empiriques pour décrire les propriétés thermodynamiques d'un système (c'est le cas pour les liquides, par exemple) la mise en œuvre de cette méthode permet de calculer la probabilité d'un écart donné par rapport à un état d'équilibre, ce qui revient à trouver les probabilités des fluctuations.

Afin d'utiliser correctement l'équation (30.2) il importe de noter que la quantité $\Delta\psi$ est proportionnelle au nombre N de particules contenues dans le système. Comme N est un très grand nombre, le rapport $\Delta\psi/\Theta$ présente un minimum très accentué pour les valeurs d'équilibre $\xi_i = \xi_i^{(0)}$ et la probabilité de ces valeurs n'est notablement différente de zéro que pour des valeurs de ξ_i peu différentes des valeurs d'équilibre ξ_i^0. Il s'ensuit qu'on peut développer $\Delta\psi$ en une série de Taylor suivant les puissances de $\xi_i - \xi_i^{(0)}$ et ne conserver que les termes du second ordre.

Ayant choisi les variables de telle sorte que leurs valeurs d'équilibre soient nulles et en remarquant que pour l'équilibre $\partial(\Delta\psi)/\partial\xi = 0$ (puisque $\Delta\psi$ présente un minimum) on arrive au résultat suivant:

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)\, d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_n = Ce^{-\Delta\psi/\Theta}\, d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n, \tag{30.3}$$

où

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\sum_{ik} \psi_{ik}\xi_i\xi_k, \quad C = \left[\int e^{-\Delta\psi/\Theta}\, d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_n\right]^{-1},$$

ψ_{ik} étant la valeur de la dérivée $\partial^2\psi/\partial\xi_i\,\partial\xi_k$ à l'état d'équilibre.

Comme les valeurs $\xi_i = 0$ correspondent à un équilibre stable, la forme quadratique

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\sum_{ik} \psi_{ik}\xi_i\xi_k$$

est une forme définie positive.

L'expression (30.3) montre qu'on trouve pour les probabilités une *distribution gaussienne multidimensionnelle*. Si les variables ξ_i ont été choisies de telle sorte que la forme quadratique $\Delta\psi$ est réduite aux axes principaux, i.e. $\psi_{ik} = 0$ pour $i \neq k$, on a

$$w = C\exp\left\{-\frac{\sum \psi_{ii}\xi_i^2}{\Theta}\right\}. \tag{30.4}$$

Dans ce cas, les différents ξ_i sont statistiquement indépendants les uns des autres, i.e. $\overline{\xi_i\xi_k} = 0$ et leurs carrés moyens sont égaux à

$$\overline{\xi_i^2} = \frac{\Theta}{\psi_{ii}} = \frac{\Theta}{(\partial^2\psi/\partial\xi_i^2)_0}. \tag{30.5}$$

Dans le cas général où $\psi_{ik} \neq 0$, on trouve aussi facilement les carrés moyens $\overline{\xi_i^2}$, ainsi que $\overline{\xi_i\xi_k}$. Pour y arriver, on calcule les valeurs moyennes des quantités

$\xi_i\, \partial\psi/\partial\xi_k$. En intégrant par parties, comme on l'avait fait au § 15, on trouve

$$\overline{\xi_k \frac{\partial\psi}{\partial\xi_k}} = \Theta, \quad \overline{\xi_i \frac{\partial\psi}{\partial\xi_k}} = 0 \quad \text{avec} \quad i \neq k. \tag{30.6}$$

En remarquant que $\partial\psi/\partial\xi_k = \sum_j \psi_{jk}\xi_j$, on arrive à un système d'équations servant à calculer toutes les moyennes $\overline{\xi_i\xi_k}$, i.e.

$$\sum_j \psi_{ik}\overline{\xi_j\xi_i} = \Theta\delta_{ik}. \tag{30.7}$$

Ce résultat se laisse interpréter simplement. Lorsqu'une force généralisée K_i agit suivant la « direction » d'une coordonnée généralisée ξ_i, les conditions d'équilibre s'expriment par

$$-\frac{\partial\psi}{\partial\xi_i} + K_i = 0, \quad -\frac{\partial\psi}{\partial\xi_k} = 0 \quad \text{avec} \quad k \neq i,$$

ou encore

$$\frac{\partial\psi}{\partial\xi_k} = \delta_{ik}K_i, \quad \sum \psi_{kj}\xi_j = \delta_{ik}K_i. \tag{30.8}$$

En identifiant (30.7) et (30.8) et en remarquant que les déterminants de ces systèmes linéaires, qui sont égaux au déterminant de la forme quadratique $\Delta\psi$, ne sont pas nuls, ce qui implique que ces systèmes ont une solution unique, on arrive à la conclusion que la solution du système (30.7) coïncide avec celle du système (30.8), à condition de poser dans cette dernière $K_i = kT$. Cela signifie que *la valeur moyenne $\overline{\xi_i\xi_k}$ est égale à la valeur ξ_n lorsque le système se trouve en équilibre sous l'action d'une force généralisée égale à kT et agissant dans la « direction » de ξ_i.*

Pour un système fermé ayant une énergie E donnée, le principe de Boltzmann s'énonce de manière différente. Dans ce cas, au lieu de (30.1), on a la relation

$$\frac{w_1}{w_2} = \exp\frac{S_1 - S_2}{k}, \tag{30.9}$$

ou ce qui revient au même, la relation suivante:

$$S_1 - S_2 = k \ln\frac{w_1}{w_2}.$$

Ici S_1 et S_2 sont les entropies dans les états 1 et 2 pour une énergie donnée E et des paramètres extérieurs données. Il résulte de (30.9) que pour un système fermé la probabilité d'un état est plus grande pour les états de plus grande *entropie* et donc, plus l'entropie est grande, plus le temps de séjour du système dans cet état est long.

§ 31. Déduction du principe de Boltzmann pour un système en thermostat

Le principe de Boltzmann établit une relation entre l'énergie libre d'un état *hors d'équilibre* et sa probabilité. C'est pourquoi pour une déduction générale, il faut disposer d'une définition générale de ce qu'il faut entendre par « énergie libre d'un état hors d'équilibre ». Si le système étudié peut être divisé en parties dont chacune est en équilibre, son entropie est définie en tant que somme des entropies des parties séparées. Posons que l'énergie de ces parties est additive (on néglige l'énergie de leurs interactions mutuelles). Dans ces conditions, en définissant l'énergie libre comme la différence $E - TS$, l'énergie libre du système sera égale à la somme des énergies libres des parties séparées; pour chacune de ces parties, on doit prendre la valeur « d'équilibre » de l'énergie libre. Une définition plus générale de l'énergie libre d'un état hors d'équilibre est la suivante *).

La différence entre l'énergie libre d'un état donné et celle de l'état d'équilibre est égale au travail qu'il faut fournir au système pour que le système passe de façon réversible de l'état d'équilibre à l'état considéré.

Cette définition doit cependant être précisée à deux points de vue. Premièrement, il faut savoir ce qu'il faut entendre par transition réversible (i.e. transition quasi statique, passant par les états d'équilibre) à un état hors d'équilibre. Deuxièmement, il faut préciser ce qu'il faut entendre par « état hors d'équilibre donné ».

Examinons la question des transitions réversibles. Il est évident que le passage d'un système à un état hors d'équilibre ne peut pas être réversible puisqu'il doit traverser une suite d'états irréversibles. Mais ce passage peut être réalisé de façon réversible si on introduit un champ de forces supplémentaire. Dans ces conditions, on pourra définir l'énergie libre d'un état hors d'équilibre (que l'on dénotera provisoirement par la lettre F) de la façon suivante:

Pour un état hors d'équilibre et des conditions extérieures données, l'énergie libre F_1 est égale à

$$F_1 = \Psi_1 - U, \tag{31.1}$$

où U est l'énergie potentielle du champ de forces en présence duquel l'état 1 devient un état d'équilibre du système et Ψ_1 l'énergie libre de cet état d'équilibre correspondant aux nouvelles conditions extérieures dans lesquelles se trouve maintenant le système (grâce à l'existence du champ de forces).

Illustrons cette définition par un exemple. Posons que le système est un gaz parfait soustrait à l'action du champ de pesanteur. L'état correspondant à une densité irrégulière du gaz est un état hors d'équilibre. Cet état devient un état d'équilibre en présence d'un champ de pesanteur extérieur adéquat. Dans ce cas, U figurant dans (31.1) sera l'énergie potentielle du gaz dans ce champ de pesanteur et l'énergie libre du gaz soumis à l'action de ce champ.

Démontrons que l'application à l'énergie libre d'un état hors d'équilibre [conformément à la définition (31.1)] du principe d'équilibre (minimum de l'énergie libre à l'état d'équilibre) découle immédiatement de l'impossibilité de réaliser un perpetuum mobile de seconde espèce. Considérons un cycle *isotherme* évoluant dans des conditions extérieures constantes, par exemple à volume constant.

Posons que le système se trouve à l'état d'équilibre 0. On applique de façon infiniment lente un champ de forces tel que le système passe à l'état 1, l'énergie potentielle du champ étant alors égale à U. C'est là une transformation réversible et en présence du champ de forces supplémentaire l'état 1 est un état d'équilibre. Le travail produit par le système au cours de cette transformation

---

[*) Il est partout question de systèmes thermiquement homogènes, comme l'implique le titre de ce paragraphe.]

est donc égal à

$$A = \Psi_0 - \Psi_1.$$

Maintenant on supprime instantanément le champ U. Sans champ supplémentaire le système se trouve dans l'état 1 qui est maintenant un état hors d'équilibre; le travail produit est alors égal à

$$A' = U.$$

Après cela le système retourne progressivement et sans aucune production de travail (le volume étant constant) à l'état d'équilibre 0.

Le travail du cycle $A + A'$ ne peut être positif en vertu de l'impossibilité du perpetuum mobile de seconde espèce, i.e.

$$A + A' = \Psi_0 - \Psi_1 + U \leqslant 0,$$

d'où

$$F_1 = \Psi_1 - U \geqslant \Psi_0$$

ou comme $F_0 = \Psi_0$

$$F_1 \geqslant F_0,$$

ce qui exprime le principe d'équilibre.

La définition de l'énergie libre des états hors d'équilibre donnée ci-dessus peut être transposée en thermodynamique statistique. Soit un système caractérisé par la fonction de Hamilton $H(X)$, où X désigne comme d'habitude un point de l'espace des phases, i.e. l'ensemble de toutes les coordonnées et de toutes les impulsions du système, et dX un élément de volume de l'espace des phases. Les valeurs de tout paramètre intérieur du système, donc de toute fonction de phase $\Xi(X)$, correspondant à l'équilibre, sont égales aux valeurs moyennes de cette fonction:

$$\xi_0 = \overline{\Xi} = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.2}$$

où Ψ_0 est l'énergie libre du système à l'état d'équilibre, de sorte que

$$\exp\left\{-\frac{\Psi_0}{\Theta}\right\} = \int \exp\left\{-\frac{H(X)}{\Theta}\right\} dX. \tag{31.3}$$

Les intégrales sans limites d'intégration doivent être étendues à tout l'espace des phases.

Cherchons à calculer l'énergie libre à l'état hors d'équilibre pour lequel le paramètre intérieur considéré est égal à ξ, avec $\xi \neq \xi_0$. Appliquons un champ de forces supplémentaire d'énergie potentielle $U(X)$ tel qu'en sa présence la valeur d'équilibre (valeur moyenne) de $\Xi(X)$ soit égale à

$$\xi = \overline{\Xi} = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X - U(X))}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.4}$$

où

$$\exp\left\{-\frac{\Psi}{\Theta}\right\} = \int \exp\left\{-\frac{H(X) + U(X)}{\Theta}\right\} dX. \tag{31.5}$$

Ψ désigne l'énergie libre d'équilibre en présence du champ $U(X)$.

On définira l'énergie libre F de l'état hors d'équilibre considéré par la relation

$$F = \Psi - U, \tag{31.6}$$

U étant la valeur moyenne de l'énergie potentielle supplémentaire $U(X)$ qui est égale à

$$U = \int U(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX. \tag{31.7}$$

On utilisera ici et ultérieurement les notations suivantes des valeurs moyennes:

$$f = \int f(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX,$$

$$\overline{f} = \int f(X) \exp \frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta} dX.$$

Démontrons que la fonction F présente un minimum à l'état d'équilibre pour lequel $F_0 = \Psi_0$ et ce, quel que soit le potentiel $U(X)$, i.e. pour n'importe quelles perturbations de l'équilibre. On a en effet

$$F - F_0 = \Psi - \Psi_0 - U = \int [\Psi - \Psi_0 - U(X)] \exp \frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta} dX.$$

Introduisant les notations

$$\varphi = \frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}, \quad \chi = \frac{\Psi - \Psi_0 - U(X)}{\Theta}$$

et remarquant que

$$\int e^{\varphi} dX = \int \exp\left\{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}\right\} dX = 1,$$

$$\int e^{\varphi + \chi} dX = \int \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX = 1$$

et par conséquent

$$\int e^{\varphi}(1 - e^{\chi}) dX = 0,$$

on obtient

$$F - F_0 = \Theta \int \chi e^{\varphi + \chi} dX = \Theta \int e^{\varphi}(\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi}) dX.$$

Comme $e^{\varphi} \geqslant 0$, $\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi} \geqslant 0$ *), on trouve l'inégalité cherchée

$$F - F_0 \geqslant 0.$$

Il importe de noter que la définition donnée est insuffisante et ne permet pas de définir univoquement F en fonction de ξ. En effet, la condition (31.4) peut évidemment être vérifiée par des $U(X)$ différents pour $\Xi(X)$ et ξ donnés. A des fonctions $U(X)$ différentes correspondent alors des F différents et par suite $F(\xi)$ n'est pas défini de façon univoque. Néanmoins, quel que soit le choix de $U(X)$, le « principe d'équilibre » est respecté et tous les $F(\xi)$ présentent des minimums à l'état d'équilibre.

On peut rendre la définition de $F(\xi)$ univoque en la complétant comme suit.

On appelle énergie libre d'un état hors d'équilibre correspondant à une valeur donnée du paramètre (ξ) *l'expression* (31.6) *où* $U(X)$ *doit être choisie de telle sorte que la différence* $F = \Psi - U$ *présente un minimum pour* $\xi = \overline{\Xi(X)}$ *donné.*

Démontrons que ce minimum apparaît lorsque $U(X) = a\,\Xi(X)$, a étant une constante [26]. Dénotons par F_U et Ψ_U les grandeurs F et Ψ correspondant à un choix arbitraire de la fonction $U(X)$ et par F_Ξ et Ψ_Ξ les mêmes grandeurs pour une certaine fonction $U(X)$ spécialement choisie. On a alors les égalités

[*) Pour trouver cette inégalité il suffit de déterminer le signe de la dérivée $f'(\chi)$ de la fonction $f(\chi) = \chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi}$ en remarquant que $f(0) = 0$.]

suivantes:

$$F_U = \int [\Psi_U - U(X)] \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.8}$$

$$\int \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX = 1, \tag{31.9}$$

$$F_\Xi = \int [\Psi_\Xi - a\Xi(X)] \exp\left\{\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.10}$$

$$\int \exp\left\{\frac{\Psi_\Xi - H(X] - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX = 1. \tag{31.11}$$

D'autre part, puisque la valeur $\overline{\Xi(X)} = \xi$ est donnée, on a

$$\xi = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta} dX\right\} =$$

$$= \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX. \tag{31.12}$$

Donc, en vertu de (31.8), (31.10) et (31.12), on a

$$F_U - F_\Xi = \int [\Psi_U - U(X) - \Psi_\Xi + a\Xi] \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX.$$

Introduisant les notations

$$\varphi = \frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}, \qquad \chi = \frac{\Psi_U - U(X) - \Psi_\Xi + a\Xi(X)}{\Theta}$$

et utilisant les égalités (31.9) et (31.11) on obtient

$$F_U - F_\Xi = \Theta \int \chi e^{\varphi + \chi} dX = \Theta \int e^{\varphi} (\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi}) dX.$$

En remarquant que

$$\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi} \geqslant 0,$$

on trouve l'inégalité cherchée

$$F_U - F_\Xi \geqslant 0.$$

La valeur $F_\Xi(\xi) = \psi(\xi)$ obtenue grâce au choix spécial de la fonction $U(X) = a\Xi(X)$ sera désignée dans ce qui suit sous le nom d'*énergie libre hors d'équilibre* correspondant au paramètre ξ. Comme dans ce cas

$$\xi = \overline{\Xi} = \frac{\partial \overline{U}}{\partial a} = \frac{\partial \Psi}{\partial a}, \qquad \overline{U} = a\overline{\Xi} = a\frac{\partial \overline{U}}{\partial a} = a\frac{\partial \Psi}{\partial a}, \tag{31.13}$$

on a

$$\psi(\xi) = \Psi(a) - a\frac{\partial \Psi(a)}{\partial a}, \tag{31.14}$$

avec

$$\Psi(a) = -\Theta \ln \int \exp\left\{-\frac{H(X) + a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.15}$$

$$\xi = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi(a) - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.16}$$

de sorte que ξ est donné en fonction de a.

Il résulte des considérations ci-dessus que *l'énergie libre d'un état hors d'équilibre ne devient une grandeur parfaitement définie que si on indique le paramètre en fonction duquel on exprime l'énergie libre.*

Passons à la démonstration du principe de Boltzmann. Démontrons d'abord que, conformément aux développements ci-dessus, le carré moyen des fluctuations a pour expression

$$\overline{(\Xi - \xi_0)^2} = \frac{\Theta}{(\partial^2\psi/\partial\xi^2)_0}, \tag{31.17}$$

ce résultat étant conforme à (30.5) découlant du principe de Boltzmann. Remarquons d'abord qu'en vertu de (31.13) $\partial\xi/\partial a = \partial^2\Psi/\partial a^2$ et qu'en vertu de (31.14) on a

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\xi} = -a, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} = -\frac{\partial a}{\partial\xi} = -\frac{1}{\partial^2\Psi/\partial a^2}. \tag{31.18}$$

En différentiant (31.16) par rapport à a, il vient

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial a^2} = \frac{1}{\Theta}\int \Xi\left(\frac{\partial\Psi}{\partial a} - \Xi\right)\exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX =$$

$$= -\frac{\overline{\Xi^2} - \xi^2}{\Theta} = -\frac{\overline{(\Xi - \xi)^2}}{\Theta}. \tag{31.19}$$

En posant $a = 0$ et en tenant compte de (31.18) on obtient (31.17).

Calculons maintenant la probabilité $w(\xi)\,d(\xi)$ d'une valeur déterminée de ξ dans le système considéré lorsque celui-ci n'est pas soumis à l'action d'un champ de forces supplémentaire. Nous allons démontrer que si le système comporte un grand nombre de particules, cette probabilité est donnée par la distribution de Gauss, conformément au principe de Boltzmann formulé sous la forme (30.3). Cette probabilité est évidemment égale à

$$w(\xi)\,d\xi = \int\limits_{\Xi=\xi}^{\Xi=\xi+d\xi} \exp\left\{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.20}$$

l'intégration étant étendue à la couche de l'espace des phases comprise entre les surfaces $\Xi(X) = \xi$ et $\Xi(X) = \xi + d\xi$.

Il découle de (31.13), (31.14) et (31.18) que

$$\Psi(a) = \psi(\xi) - \xi\psi_\xi(\xi) = -\Theta \ln \int \exp\left\{\frac{H(X) + a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX =$$

$$= -\Theta \ln \exp\left\{-\frac{\Psi_0}{\Theta}\right\} \int\limits_{\xi_1}^{\xi_2} \exp\left\{-\frac{a\sigma}{\Theta}\right\} w(\sigma)\,d\sigma, \tag{31.21}$$

où ξ_1 et ξ_2 sont les limites de variation de la quantité ξ désignée sous le dernie signe d'intégration par $\sigma = \Xi(X)$. Par conséquent,

$$\int\limits_{\xi_1}^{\xi_2} \exp\left\{-\frac{a\sigma}{\Theta}\right\} w(\sigma)\,d\sigma = \exp\left\{\frac{\Psi_0 - \psi(\xi) + \xi\psi_\xi}{\Theta}\right\}. \tag{31.22}$$

Le problème concernant le calcul de la probabilité $w(\xi)$ se ramène donc à la résolution de l'équation intégrale (31.22). On doit se rappeler que l'énergie libre est proportionnelle au nombre N de particules contenues dans le système.

Si le système comporte un grand nombre de particules, on doit résoudre cette équation intégrale pour le cas limite $N \to \infty$. On posera donc

$$\frac{\psi(\xi)}{\Theta} = N\omega(\xi)$$

et on remarquera encore que, selon l'expression (31.17), le carré moyen des fluctuations est inversement proportionnel à N:

$$\overline{(\xi-\xi_0)^2} = \frac{\Theta}{(\partial^2\psi/\partial\xi^2)_0} = \frac{1}{N\omega^0_{\xi\xi}}.$$

Ce résultat montre que le carré moyen de la quantité $(\xi - \xi_0)/N^{1/2}$ est indépendant de N. On peut donc s'attendre à ce que la loi de distribution de cette quantité, à la limite $N \to \infty$, doit être indépendante de N. Il est donc utile de remplacer sous le signe d'intégration la variable par la variable τ:

$$\tau = N^{1/2}(\sigma - \xi_0)$$

et de poser

$$w(\sigma)\,d\sigma = v(\tau)\,d\tau.$$

Multiplions (31.22) par $\exp\left\{-\frac{\xi_0}{\Theta}\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right\}$ et procédons au changement de la variable d'intégration; on obtient ainsi

$$\int\limits_{N^{1/2}(\xi_1-\xi_0)}^{N^{1/2}(\xi_2-\xi_0)} \exp\left\{-\frac{a\tau}{\Theta N^{1/2}}\right\} v(\tau)\,d\tau = e^{NF(\xi)},$$

où

$$F(\xi) = \frac{\Psi_0 - \psi + (\xi-\xi_0)\psi_\xi}{N\Theta} = \omega_0 - \omega(\xi) + (\xi-\xi_0)\,\omega_\xi(\xi),$$

et l'argument $F(\xi)$ est lié à la quantité a figurant dans l'exposant sous le signe d'intégration par la relation

$$a = -\psi_\xi(\xi) = -N\Theta\omega_\xi.$$

En procédant au changement de variable

$$a/\Theta N^{1/2} = \alpha$$

on élimine N dans l'exposant et l'équation intégrale se présentera alors sous la forme

$$\int\limits_{N^{1/2}(\xi_1-\xi_0)}^{N^{1/2}(\xi_2-\xi_0)} e^{-\alpha\tau} v(\tau)\,d\tau = e^{NF(\xi)}, \tag{31.23}$$

ξ étant lié à α par la relation

$$\alpha = -N^{1/2}\omega_\xi.$$

Pour α donné et $N \to \infty$, on trouve

$$\omega_\xi = \omega^0_\xi + (\xi - \xi_0)\,\omega^0_{\xi\xi} + \ldots = -\alpha/N^{1/2},$$

et comme $\omega^0_\xi = 0$, on a

$$\xi - \xi_0 = -\alpha/N^{1/2}\omega^0_{\xi\xi}. \tag{31.24}$$

En remarquant que

$$F_0 = 0, \quad F^0_\xi = 0, \quad F^0_{\xi\xi} = \omega^0_{\xi\xi}.$$

on trouve pour $N \to \infty$

$$NF(\xi) = \frac{(\xi-\xi_0)^2}{2} N\omega^0_{\xi\xi} + O(N(\xi-\xi_0)^3).$$

En y portant (31.24) on obtient

$$NF(\xi) = \frac{\alpha^2}{2\omega^0_{\xi\xi}} + O\left(\frac{1}{N^{1/2}}\right). \tag{31.25}$$

Portons (31.25) dans (31.23) et passons à la limite; les limites d'intégration tendent alors vers $-\infty$ et $+\infty$. On obtient ainsi une équation intégrale pour la loi de distribution limite $v(\tau)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\tau} v(\tau)\, d\tau = \exp\{\alpha^2/2\omega^0_{\xi\xi}\}. \tag{31.26}$$

On peut s'assurer par substitution que la solution de cette équation est égale à

$$v(\tau) = \sqrt{\omega^0_{\xi\xi}/2\pi} \exp\{-\tau^2\omega^0_{\xi\xi}/2\}.$$

On notera que selon la théorie générale des équations intégrales de ce type *), il est aisé de démontrer que cette solution est unique. En passant à la variable ξ, en posant $\tau = N^{1/2}(\xi - \xi_0)$ et en remplaçant $\omega^0_{\xi\xi}$ par $\psi^0_{\xi\xi}/N\Theta$ et $v(\tau)/d\tau$ par $w(\xi)\, d\xi$, on trouve pour la densité de probabilité

$$w(\xi) = \sqrt{\psi^0_{\xi\xi}/2\pi\Theta} \exp\{-(\xi-\xi_0)^2 \psi^0_{\xi\xi}/2\Theta\}. \tag{31.27}$$

Cette formule exprime le principe de Boltzmann. Notre démonstration montre que ce principe reste valable lorsque la distribution des probabilités est gaussienne et lorsqu'on peut développer l'énergie libre figurant dans l'exposant de l'expression de la probabilité $\exp\{-(\psi - \psi_0)/\Theta\}$ en une série de puissances de $\xi - \xi_0$ et ne conserver que les termes du second degré.

Les développements précédents peuvent être généralisés au cas de plusieurs paramètres. L'énergie libre correspondant à un état caractérisé par les valeurs $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ des paramètres est égale à

$$\psi = \Psi - \sum_{i=1}^{n} a_i \frac{\partial\Psi}{\partial a_i},$$

où

$$\Psi = -\Theta \ln \int \exp\left\{-\frac{H(x) - \sum a_i \Xi_i(X)}{\Theta}\right\} dX,$$

les $a_1, a_2, \ldots, a_n$ étant liés à $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ par l'égalité

$$\xi_i = \int \Xi_i(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - \sum a_i \Xi_i(X)}{\Theta}\right\} dX.$$

tandis que la probabilité d'un état et les valeurs moyennes $\overline{\xi_i\xi_k}$ étant données respectivement par les relations (30.3) et (30.6).

Dans les applications du principe de Boltzmann il faut avoir en vue que si on s'intéresse aux fluctuations d'un paramètre déterminé, on doit poser dans

*) Voir, par exemple, Muntz G. M., *Equations intégrales*, Moscou, ONTI, 1934, ch. V, § 20 (en russe).

l'expression de ψ que tous les autres paramètres sont égaux à leurs valeurs d'équilibre. On se propose de démontrer que cette condition (qui est contenue dans la définition de ψ donnée plus haut) est vérifiée pour une distribution gaussienne. Considérons le cas de deux paramètres ξ et η et supposons qu'ils ont été choisis tels que leurs valeurs $\xi = 0$ et $\eta = 0$ correspondent à l'équilibre.

La probabilité de l'état $(\xi, \xi + d\xi; \eta, \eta + d\eta)$ est égale à

$$w(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = Ce^{-\psi/\Theta}\, d\xi\, d\eta, \tag{31.28}$$

où ψ dénote la différence $\Delta\psi = \psi - \Psi_0$:

$$\psi = \frac{1}{2}(a_{11}\xi^2 + 2a_{12}\xi\eta + a_{22}\eta^2). \tag{31.29}$$

La probabilité pour que ξ ait une valeur déterminée et une valeur quelconque se laisse calculer à l'aide d'une formule analogue à (31.28), cette probabilité est égale à

$$w^*(\xi)\, d\xi = C^* e^{-\psi^*/\Theta}\, d\xi, \tag{31.30}$$

où $\psi^*(\xi)$ est égal à la fonction $\psi(\xi, \eta)$, calculée pour la valeur de η correspondant à l'équilibre, i.e. est égal à $\psi(\xi, \eta)$ d'où on a éliminé η à l'aide de l'équation

$$\partial\psi(\xi, \eta)/\partial\eta = 0.$$

Pour le démontrer posons

$$\mu = \partial\psi/\partial\eta = a_{12}\xi + a_{22}\eta. \tag{31.31}$$

En remplaçant dans ψ à l'aide de la dernière relation η par μ on trouve

$$\psi = \frac{1}{2}\left[\frac{\mu^2}{a_{22}} + \left(a_{11} - \frac{a_{12}^2}{a_{22}}\right)\xi^2\right] = \frac{\mu^2}{2a_{22}} + \psi^*(\xi), \tag{31.32}$$

le deuxième terme de la dernière expression étant justement égal à ψ^*, i.e. à la valeur de ψ correspondant à $\mu = \partial\psi/\partial\eta = 0$. La probabilité cherchée est égale à

$$w^*(\xi)\, d\xi = C\, d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\psi(\xi, \eta)/\Theta} d\eta. \tag{31.33}$$

En remplaçant, à l'aide de (31.31), la variable η par la variable μ et en tenant compte de (31.32), on obtient

$$w^*\, d\xi = C\, d\xi e^{-\psi^*(\xi)/\Theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2/2\Theta a_{22}} \frac{d\mu}{a_{22}} = C^*\, d\xi e^{-\psi^*/\Theta},$$

où $C^* = \sqrt{2\pi\Theta/a_{22}}C$, ce qui démontre notre assertion.

En vertu de la propriété qui vient d'être démontrée, on obtiendra la même expression pour la probabilité que l'on applique directement (31.30) ou que, partant d'une définition plus générale de l'état d'un système, on utilise l'expression (31.28) que l'on intégrera sur des variables qui importent peu pour la question envisagée. Ce fait est conforme à ce qu'en thermodynamique, lorsqu'on parle de l'énergie libre correspondant à des valeurs déterminées de plusieurs paramètres, il est sous-entendu que les autres variables, n'intervenant pas dans le problème étudié, ont des valeurs correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique.

On notera encore que l'expression (30.3) ne change pas de forme, quelles que soient les transformations linéaires des coordonnées. On ne doit envisager que les transformations linéaires puisque seuls les états peu différents de l'état d'équilibre ont une probabilité essentiellement différente de zéro.

§ 32. Fluctuations de la densité et diffusion de la lumière dans les liquides et les gaz réels

Il a été indiqué au § 29 que pour traiter les problèmes relatifs à la diffusion de la lumière, il fallait connaître avant tout l'expression du carré moyen des fluctuations du nombre de particules $\overline{\Delta n^2}$ contenues dans un volume dégagé dans le liquide et qui est petit devant la longueur d'onde de la lumière incidente (ou ce qui revient au même, l'expression du carré moyen des fluctuations de la densité dans ce volume). La solution du problème des fluctuations de la densité est contenue dans le résultat obtenu au § 27 concernant les fluctuations du volume d'un liquide ou d'un gaz soumis à une pression extérieure donnée. On peut en effet envisager une certaine masse de liquide et la considérer comme le système du § 27. La masse restante du liquide est assimilée à une charge exerçant une pression constante sur la masse choisie. Il n'est pas nécessaire de tenir compte des fluctuations de cette pression extérieure, puisqu'en appliquant le principe de Boltzmann à l'étude des fluctuations d'un paramètre quelconque (dans le cas présent, de la densité d'une masse de liquide dégagée) on peut affecter aux autres paramètres intérieurs des valeurs constantes correspondant à l'équilibre.

En utilisant la formule (27.8) qui donne maintenant le carré moyen des fluctuations du volume d'une masse de liquide dégagée m, on trouve

$$\overline{\Delta V^2} = \overline{(V-\overline{V})^2} = \frac{kTV_0}{-v\,\partial p/\partial v}, \tag{32.1}$$

où $v = V_0/m$ est le volume massique. La densité de la masse dégagée m est égale à $\rho = m/V$. Le carré moyen de ses fluctuations est

$$\overline{\Delta\rho^2} = m^2\overline{\left(\Delta\frac{1}{V}\right)^2} = \frac{m^2}{V_0^4}\overline{\Delta V^2} = \frac{\rho^2}{V_0}\frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}. \tag{32.2}$$

Cette formule montre que le carré moyen des fluctuations de la densité est inversement proportionnel à la quantité $-v\,\partial p/\partial v$, i.e. directement proportionnel à la compressibilité isotherme $-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$.

Par conséquent, à la différence du gaz parfait, dans un liquide (ainsi que dans un gaz comprimé n'obéissant pas à l'équation d'état de Clapeyron), le carré moyen des fluctuations de la densité dépend non seulement de la densité mais aussi de la *température*. Les fluctuations de la densité (et donc la diffusion de la lumière) deviennent

très grandes à l'approche du *point critique* de la substance considérée, puisque $\partial p/\partial v$ tend alors vers zéro. C'est ce qui explique la très grande diffusion de la lumière par les substances se trouvant dans un état proche de l'état critique; on dit dans ce cas qu'il s'agit de l'« opalescence critique ». Cet effet fut découvert bien avant que Smoluchowski et Einstein eurent développé la théorie des fluctuations, quoique la cause de l'effet demeura obscure jusqu'à l'apparition de cette théorie.

Pour trouver l'intensité de la lumière diffusée par un liquide, il faut appliquer la formule (29.17). Il a été indiqué que cette formule n'était valable que si les fluctuations de la densité dans différents volumes étaient *statistiquement indépendantes*, ce qui exige que soit vérifiée l'égalité $\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = 0$. On se propose de démontrer que cela a effectivement lieu dans un liquide en se fondant sur le principe de Boltzmann tel qu'il a été formulé au § 30. L'énergie libre d'un liquide est égale à la somme des énergies libres de ses parties, chacune de ces énergies libres étant fonction de la densité de la partie concernée. Il découle des considérations du § 30 que les fluctuations de la densité dans deux volumes différents sont indépendantes, ce qui implique l'égalité $\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = 0$.

On va démontrer maintenant que la mise en œuvre du principe de Boltzmann permet de résoudre complètement le problème posé. Délimitons au sein du liquide deux petites parties ayant des masses m_1 et m_2 données. On notera m_3 la masse du restant du liquide. En qualité de variables ξ_1, ξ_2 on prendra les volumes massiques v_1, v_2 de ces deux parties dégagées. Vu que le volume du liquide est posé constant, on a, en dénotant par v_3 le volume massique de la masse restante m_3 du liquide, la condition suivante:

$$m_1v_1 + m_2v_2 + m_3v_3 = \text{const.} \tag{32.3}$$

Notons $f(v_i)$ l'énergie libre de l'unité de masse; l'énergie libre de la totalité du liquide est alors égale à

$$\psi = m_1f(v_1) + m_2f(v_2) + m_3f(v_3). \tag{32.4}$$

Développons cette fonction en série en remarquant que les volumes massiques sont constants à l'équilibre ($v_1 = v_2 = v_3 = v$). Compte tenu de (32.3), on voit que les termes du premier ordre par rapport à Δv_1, Δv_2, Δv_3 s'annulent, comme il se doit. Les termes du second ordre donnent

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f(v)}{\partial v^2}(m_1\Delta v_1^2 + m_2\Delta v_2^2 + m_3\Delta v_3^2); \tag{32.5}$$

les dérivées qui figurent dans (32.5) sont calculées pour la valeur du volume massique égale à $v_i = v$ correspondant à l'équilibre.

D'après (32.3)

$$\Delta v_3 = -\frac{m_1\Delta v_1 + m_2\Delta v_2}{m_3}.$$

Puisque m_1/m_3 et m_2/m_3 sont très petits devant l'unité, il s'ensuit que le terme $m_3\Delta v^2$ est très petit devant les deux premiers termes figurant entre parenthèses dans (32.5); on peut donc négliger ce terme.

En remarquant que

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = -p, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v},$$

on obtient

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)(m_1\Delta v_1^2 + m_2\Delta v_2^2). \tag{32.6}$$

Ce résultat montre que $\Delta\psi$ ne contient pas de terme comportant le produit $\Delta v_1\Delta v_2$. De ce fait l'application de (32.5) conduit aux résultats suivants:

$$\overline{\Delta v_1\Delta v_2} = 0. \tag{32.7}$$

$$\overline{\Delta v_i^2} = \frac{kT}{m_i(-\partial p/\partial v)}, \quad i = 1,\ 2. \tag{32.8}$$

Selon l'égalité (32.7), les fluctuations du volume massique, et par suite les fluctuations de la densité dans différents volumes, qui leur sont proportionnelles, sont *incohérentes* entre elles, ce qui signifie que l'expression (29.17) peut être utilisée pour le calcul de l'intensité de la lumière diffusée. De l'égalité (32.8) on déduit l'expression $\overline{\Delta\rho^2} = \overline{\Delta v^2}/v^4$ qui coïncide avec la formule (32.2). On trouve ainsi la quantité figurant dans (29.17):

$$\frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\rho^2}\,dV = \frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}$$

et l'intensité de la lumière diffusée est donnée par

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}\,V, \tag{32.9}$$

où V désigne le volume diffusant total.

L'expression donnant l'intensité de la lumière ayant subi une diffusion moléculaire se trouve en bon accord avec les données expérimentales. D'ailleurs on doit tenir compte ici (comme pour les gaz), outre l'influence des fluctuations de la densité, prise en compte par cette expression, encore d'autres causes de diffusion de la lumière, notamment des *fluctuations d'anisotropie*, i.e. de l'apparition de régions non isotropes au sein du liquide lorsque les molécules de celui-ci ne possèdent pas une symétrie sphérique. Cette circonstance entraîne une *dépolarisation* partielle de la lumière

diffusée et une augmentation de son intensité. La prise en considération de ces causes conduit à un résultat beaucoup moins satisfaisant pour les liquides que pour les gaz et l'accord entre théorie et expérience est moins bon que pour les gaz.

Dans les développements ci-dessus, on avait supposé que l'énergie libre du liquide se composait additivement des énergies libres de ses parties occupant les volumes v_1, v_2, . . . Cela signifie qu'on y avait négligé l'énergie libre correspondant aux interactions mutuelles des particules contenues dans des volumes différents (même si ces volumes sont disposés l'un à côté de l'autre) devant l'énergie d'interaction mutuelle des particules appartenant à un seul et même volume. On peut certainement le faire car les volumes v_1, v_2, . . . ne doivent être petits que par rapport à la longueur d'onde de la lumière visible ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm), tandis que le rayon d'action (de l'ordre de 10^{-7} cm) des forces d'interaction mutuelle des particules est très petit devant cette longueur d'onde. Si on choisit les volumes tels qu'ils soient très grands par rapport au rayon d'action, on peut négliger l'énergie libre d'interaction des volumes.

Mais on *ne pourra plus* négliger cette partie de l'énergie si les principaux termes figurant dans l'expression de $\Delta\psi$ *s'annulent.* Comme ces termes sont proportionnels à $\partial p/\partial v$, ils s'annulent au point critique où la formule (32.9) devient *inutilisable.* Le fait que cette formule soit inutilisable à proximité du point critique (dans un intervalle de température de 1 à 2 K) apparaît aussitôt, car elle fournit un résultat absurde: l'intensité de la lumière diffusée y est infinie *).

Dans les conditions ordinaires, les fluctuations de l'indice de réfraction déterminées par les fluctuations de la température sont très petites devant celles déterminées par les fluctuations de la densité.

§ 33. Calcul des fluctuations des grandeurs considérées en fonction de la position spatiale

On a déjà eu l'occasion de voir que dans de nombreux problèmes de la théorie des fluctuations il est question de déterminer les fluctuations d'une certaine grandeur (par exemple de la densité ou de la concentration variant dans l'espace). Dans ces cas, le calcul de la probabilité d'une fluctuation déterminée

*) Dès son travail fondamental (Ann. d. Phys., 1900, v. 25, p. 190 et p. 205), Smoluchowski essaya de tenir compte du terme de quatrième ordre dans le développement de $\Delta\psi$ lorsqu'il négligeait les interactions entre des volumes différents au point critique où les termes quadratiques deviennent nuls. On a vu ci-dessus que cela se situe en dehors du domaine de validité du principe de Boltzmann. On démontre en effet que si on essaie de l'appliquer, on arrive à une expression des probabilités, caractérisée par une contradiction interne et conduisant à un résultat absurde: l'intensité de la lumière diffusée par un volume est proportionnelle non pas à ce volume V mais à $V^{3/2}$. La théorie des fluctuations et de la diffusion de la lumière pour des états très proches de l'état critique a été élaborée par Ornstein et Zernike, qui y tiennent compte des interactions.

se ramène au calcul de la probabilité d'une certaine distribution *spatiale* de ces grandeurs. On peut dire que le problème se trouve ramené au calcul de la probabilité d'apparition d'une certaine forme de la fonction exprimant la variation d'une grandeur considérée en fonction des coordonnées. Il est donc souhaitable de connaître les procédés généraux de résolution des problèmes de ce genre.

On discutera de cette question en se limitant au cas d'une distribution gaussienne, qui est celle qui importe pour la théorie des fluctuations, et cela sans aborder l'aspect mathématique de la question *).

Supposons qu'il s'agit de calculer la probabilité d'une fonction ξ des coordonnées dans un espace à un nombre quelconque de dimensions. La généralisation au cas de plusieurs fonctions ne présente aucune difficulté. Divisons le domaine de variation des coordonnées en un nombre quelconque de sous-domaines $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \ldots, \mathfrak{b}_n$ se recouvrant ou ne se recouvrant pas. On notera $V_1, V_2, \ldots, V_n$ les volumes (ou les surfaces s'il n'y a que deux dimensions). Soit $\bar{\xi}_k = \xi(\mathfrak{b}_k)$ la valeur moyenne d'une grandeur dans un sous-domaine (par exemple densité moyenne ou concentration moyenne; le terme « moyen » ne doit pas être interprété ici dans le sens de l'espérance mathématique). On dira que $\xi(\mathfrak{b}_k)$ donne la valeur de la fonction ξ dans le sous-domaine $\mathfrak{b}_k$. Dans les développements qui suivent les volumes V_k peuvent être aussi petits qu'on le voudra; on fait abstraction des limitations physiques qu'impose à leur dimension la structure moléculaire. Admettons que la distribution des probabilités de la fonction ξ est donnée si on donne la probabilité d'apparition des valeurs ξ_k pour toute division du domaine $\mathfrak{b}$ en n'importe quel nombre de parties $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \ldots, \mathfrak{b}_n$. Comme on n'envisage que les distributions gaussiennes, cette probabilité peut être écrite sous la forme

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)\, d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_n = [D/(2\pi)^n]^{-1/2}\, e^{-Q} d\xi_1\, d\xi_2 \ldots d\xi_n, \tag{33.1}$$

où

$$2Q = \sum_{k,l=1}^{n} q_{kl}\xi_k\xi_l, \quad D = \mathrm{Det}\,(q_{kl}). \tag{33.2}$$

On suppose ici que les moyennes $\bar{\xi}_k$ de ξ_k sont égales à zéro. On notera que $Q = \Delta\psi/\Theta$, où $\Delta\psi$ est l'énergie libre pour $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ donnés.

Pour que cette définition des probabilités ait un sens et qu'en particulier le théorème d'addition des probabilités soit valable, l'expression (33.1) doit satisfaire à des conditions connues que l'on retrouvera en considérant les valeurs moyennes $p_{kl} = \overline{\xi_k\xi_l}$ (puisqu'on sait que leur définition caractérise pleinement la distribution de Gauss). Ces valeurs sont simplement liées à q_{kl}, ce qui permet d'obtenir à l'aide de (30.7) le résultat suivant:

$$\sum_{\alpha} q_{k\alpha} p_{\alpha j} = \delta_{kj}. \tag{33.3}$$

Les quantités $p_{kl} = \overline{\xi(\mathfrak{b}_k)\,\xi(\mathfrak{b}_l)}$ (avec $p_{kl} = p_{lk}$) dépendent évidemment de la forme, de la position et des dimensions des domaines $\mathfrak{b}_k$ et $\mathfrak{b}_l$, ce qui permet d'écrire $p_{kl} = p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_l)$.

Supposons qu'on divise le domaine $\mathfrak{b}_l$ en deux parties quelconques $\mathfrak{b}_a$ et $\mathfrak{b}_b$ telles que $\mathfrak{b}_l = \mathfrak{b}_a + \mathfrak{b}_b$. Mais comme $\xi(\mathfrak{b}_l)$ est la valeur moyenne de ξ dans ce domaine, on doit avoir

$$\xi(\mathfrak{b}_l) = \xi(\mathfrak{b}_a)\frac{V_a}{V_l} + \xi(\mathfrak{b}_b)\frac{V_b}{V_l}$$

*) On trouvera un exposé plus circonstancié de la question dans: Léontowitsch M. A., Sow. Phys., 1933, v. 3, p. 35; dans ce travail on a cherché à mettre en œuvre la notion de *fonction additive de la région*.

et par conséquent

$$p_{kl} = p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_a + \mathfrak{b}_b) = \overline{\xi(\mathfrak{b}_k)\,\xi(\mathfrak{b}_a)}\,\frac{V_a}{V_l} + \overline{\xi(\mathfrak{b}_k)\,\xi(\mathfrak{b}_a)}\,\frac{V_b}{V_l},$$

ou

$$p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_a + \mathfrak{b}_b) = p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_a)\,\frac{V_a}{V_a + V_b} + p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_b)\,\frac{V_b}{V_a + V_b}.$$

C'est la condition à laquelle doit satisfaire $p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_l)$. Une condition semblable doit évidemment être vérifiée pour la dépendance $p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_l)$ de l'argument $\mathfrak{b}_k$. Ces conditions seront vérifiées si on pose

$$p(\mathfrak{b}, \mathfrak{b}') = \frac{1}{VV'} \int\limits_{\mathfrak{b}'}\int p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\,dV\,dV', \tag{33.4}$$

où $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est une fonction de deux points $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$. Notons que si on prend pour $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ des « fonctions » analogues à la fonction de Dirac $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, la condition (33.4) fournit la solution générale du problème.

La fonction $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est une certaine caractéristique des liens existant entre les fluctuations de volumes différents. Lorsque les points $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ ne coïncident pas on pourrait passer à la limite $\mathfrak{b} \to 0$, $\mathfrak{b}' \to 0$ et on aura

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{\xi(\mathbf{r})\,\xi(\mathbf{r}')}.$$

Mais on doit noter que si les points $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$ coïncident, cette formule perd en général toute signification, puisque, comme on le montrera dans ce qui suit, pour $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ la fonction $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ peut devenir infinie. Par conséquent, on ne peut pas parler de carré moyen des fluctuations en un point et on ne peut l'envisager que pour un certain *volume*; dans ce dernier cas, la formule (33.4) peut être utilisée.

La distribution gaussienne est complètement déterminée par la fonction $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ puisque, connaissant celle-ci, on peut trouver p_{kl} pour n'importe quels $\mathfrak{b}_k$ et $\mathfrak{b}_l$ et de là trouver tous les q_{kl} à l'aide de (33.3). Dans le cas où les fluctuations dans deux volumes quelconques qui ne se recouvrent pas sont statistiquement indépendantes entre elles, la fonction $p_{kl} = 0$ pour deux volumes $\mathfrak{b}_k$ et $\mathfrak{b}_l$ de ce type. On arrive à ce cas limite en posant $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = p(\mathbf{r})\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, $p(\mathbf{r})$ étant une fonction positive quelconque et $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ le symbole de Dirac. Si les volumes des sous-domaines $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \ldots, \mathfrak{b}_n$ (on suppose qu'ils ne se recouvrent pas et remplissent la totalité du domaine $\mathfrak{a}$) décroissent indéfiniment et leur nombre n croît indéfiniment, la forme quadratique Q se transforme en une expression limite. En théorie des fluctuations, c'est cette expression limite qui est donnée; elle est égale à la valeur $\Delta\psi/\Theta$ pour un type donné de la distribution spatiale de la quantité ξ pour une fonction $\xi(\mathbf{r})$ donnée. Dans la plupart des cas, cette expression peut être présentée sous la forme

$$2Q = \int\limits_{\mathfrak{a}} F[\xi, \xi]\,dV, \tag{33.5}$$

où $F[\xi, \xi]$ est la forme quadratique différentielle.

Notons $F[\eta, \xi]$ la forme bilinéaire correspondante, symétrique de $F[\xi, \xi]$. Il s'agit de démontrer que si l'on connaît $F[\xi, \xi]$, on peut déterminer $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, ce qui signifie que la définition de $F[\xi, \xi]$ est suffisante pour définir complètement la probabilité de la fonction de ξ. On notera tout d'abord qu'au moyen d'une intégration par parties (comme on le fait en calcul variationnel pour établir l'équation d'Euler-Lagrange *)), on peut représenter $\int F[\eta, \xi]\,dV$

*) Voir, par exemple, Courant P., Hilbert D., *Methoden der mathematischen Physik*, t. 1, ch. IV, § 3.

sous la forme

$$2\int_a F[\eta, \xi]\, dV = -\int_a \eta L[\xi]\, dV + \int \eta N[\xi]\, ds. \tag{33.6}$$

La deuxième intégrale doit être étendue à la surface du domaine a. L'expression $L[\xi]$ est l'opérateur différentiel linéaire d'Euler-Lagrange correspondant à la forme $F[\xi, \xi]$; $N(\xi)$ est l'opérateur des conditions aux limites « naturelles » correspondantes.

Nous allons montrer que $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la *fonction de Green* *) de l'opérateur différentiel $L(\xi)$ pour les conditions aux limites $N[\xi] = 0$. Pour ce faire, on remarquera que la relation (33.3) entre q_{kl} et p_{kl} peut être formulée de façon différente en procédant comme suit. Si on substitue dans la forme bilinéaire

$$2Q(\eta, \xi) = \sum_{k,\, l} q_{kl}\eta_k\xi_l$$

$\xi_l = \sum_\gamma p_{l\gamma}\zeta_\gamma$ aux variables ξ_l, en vertu de (33.3) cette forme bilinéaire devient

$$2Q = \sum_\gamma \xi_\gamma\zeta_\gamma.$$

Cette relation doit se conserver même à la limite pour $V_k \to 0$, $V_l \to \infty$; de ce fait l'expression (33.6), où on effectue la substitution

$$\xi(\mathbf{r}) = \int_a p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \zeta(\mathbf{r}')\, dV', \tag{33.7}$$

doit se transformer en

$$\int_a \xi(\mathbf{r})\, \xi(\mathbf{r})\, dV. \tag{33.8}$$

Mais si $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est une fonction de Green, en vertu de sa propriété **) on tire de (33.7) $L[\xi(\mathbf{r})] = -\zeta(\mathbf{r})$ et $N[\xi] = 0$ (à la frontière du domaine). C'est pour cela qu'on tire de (33.6) la relation cherchée. Remarquons que dans le cas fréquent où les frontières du corps ne présentent aucun intérêt, on peut prendre pour fonction $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ la fonction de Green de l'opérateur $L[\xi]$ pour un domaine infini.

Le résultat obtenu permet de donner l'interprétation suivante (analogue à celle donnée au § 16) de la quantité p_{kl} lorsque ξ représente une fonction caractérisant la configuration du corps (par exemple une composante du déplacement des particules dans un corps solide).

Les conditions statiques de l'équilibre lorsque le corps est soumis, « suivant la direction » du paramètre ξ, à une force égale à $K(\mathbf{r})$ (par unité de volume) sont obtenues à partir de la condition variationnelle (minimum de l'énergie

---

*) Ibidem, ch. V, § 10 (v. p. 283).

**) Si $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la fonction de Green de l'opérateur $L(\xi)$, la fonction $\xi(\mathbf{r}) = \int p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \zeta(\mathbf{r})\, dV'$ sont des solutions de l'équation dont le second membre est $L[\xi] = -\zeta$ avec les conditions aux limites $N[\xi] = 0$.

libre) :

$$\delta\psi - \int K(\mathbf{r})\,\delta\xi(\mathbf{r})dV = \Theta \int \delta F[\xi, \xi]dV - \int K(\mathbf{r})\,\delta\xi(\mathbf{r})\,dV = 0$$

et sont de la forme

$$L[\xi] = -\Theta K(\mathbf{r}).$$

Ainsi, compte tenu de la signification mécanique de la fonction de Green de l'opérateur différentiel $L[\xi]$, on peut énoncer la proposition suivante.

La fonction $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ qui détermine $\overline{\xi_k \xi_l}$ est égale à la valeur statique de ξ au point $\mathbf{r}$, si au point $\mathbf{r}'$ agit suivant la direction du paramètre ξ une force concentrée égale à $\Theta = kT$.

Connaissant la fonction $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ on peut trouver les valeurs moyennes des carrés et des produits de toutes les quantités pouvant être déduites de $\xi(\mathbf{r})$ à l'aide d'opérations linéaires.

On ne donnera en exemple que le calcul des expressions servant à la détermination de l'intensité de la lumière diffusée par le corps considéré, la diffusion résultant des fluctuations dans le corps. Si les fluctuations se produisant dans différents volumes du corps (petits devant la longueur d'onde de la lumière) sont statistiquement indépendantes entre elles, l'intensité de la lumière diffusée est, selon le § 29, proportionnelle au carré moyen des fluctuations. Mais il n'en est pas ainsi dans le cas général. Dans le cas général, l'amplitude du vecteur électrique de la lumière diffusée par le volume V à très grande distance de ce volume s'obtient en intégrant l'expression (29.10) sur tout le volume diffusant, compte tenu de ce que

$$E_0 = \exp\left\{i\omega\left(t - \frac{z\mu}{c}\right)\right\}.$$

En dénotant par R la distance entre dV et le point d'observation [dans (29.10) on avait dénoté cette distance par r] on obtient

$$E_1 = A \int_V \Delta\varepsilon \exp\left\{-\frac{i\omega\mu}{c}(R+z)\right\} dV,$$

où $A = \dfrac{\omega^2 \sin\vartheta}{4\pi\, c^2 R_0} e^{i\omega t}$ et R_0 est la distance entre le point d'observation et un point central 0 du volume V. Si la distance R est très grande, on peut la développer en série suivant les coordonnées de l'élément de volume dV défini par le rayon vecteur $\mathbf{r}$, de sorte que

$$R = R_0 - (\mathbf{s}_1, \mathbf{r}),$$

$\mathbf{s}_1$ étant un vecteur unité suivant la direction de la diffusion. En remarquant encore que

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}\,\xi(\mathbf{r}),$$

il vient

$$E_1 = A\,\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi} \int_V \xi(\mathbf{r})\, e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})} dV. \tag{33.9}$$

Ici le vecteur $\mathbf{s} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_0$ étant le vecteur d'onde de la lumière incidente et $\mathbf{k}_1$ celui de la lumière diffusée, de sorte que $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$; $\mathbf{r}$ désigne le rayon vecteur issu d'une origine placée en un point arbitraire 0 du volume V. L'intensité de la lumière diffusée est proportionnelle au carré moyen du module

de E_1, i.e. proportionnelle à la quantité

$$a = \overline{\int\limits_V \xi(\mathbf{r})\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r})} dV \int\limits_{V'} \xi(\mathbf{r}')\, e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r}')} dV'} = \int\limits_V \int\limits_{V'} \overline{\xi(\mathbf{r})\, \xi(\mathbf{r}')}\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}')} dV\, dV' =$$

$$= \int\limits_V \int\limits_{V'} p(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\, dV\, dV'. \quad (33.10)$$

En posant égale à l'unité l'intensité de la lumière incidente, l'intensité de la lumière diffusée a pour expression

$$I_1 = A^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi}\right)^2 a.$$

L'évaluation de l'intégrale est facile à faire. Dans le cas d'un corps homogène et isotrope la fonction $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ne dépend que de la distance $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ entre les points $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r}'$, de sorte que $p = p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Dans l'expression de a on peut étendre l'intégration intérieure à tout l'espace infini et récrire (33.9) sous la forme

$$a = \int\limits_V dV \int\limits_{-\infty}^{+\infty} p(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')} dV'.$$

La quantité $\int p e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\, dV' = C$ ne dépend évidemment pas de V. En intégrant sur dV on trouve

$$a = VC$$

et

$$C = \int p(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')} dV' = e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r})}\, u(\mathbf{r}), \quad (33.11)$$

lorsque $u(r) = \int p(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\, e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r}')}\, dV'$.

Mais comme $p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ est une fonction de Green (pour un domaine infini), $u(r)$ est solution de l'équation

$$L[u] = -e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}.$$

En vertu de (33.11)

$$u = Ce^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r}')},$$

d'où

$$CL[e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}] = -e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}$$

et

$$a = VC = -\frac{V}{e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r})}\, L[e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}]}. \quad (33.12)$$

§ 34. Application à la théorie de la diffusion de la lumière

Il a été déjà signalé au § 32 que la théorie des fluctuations de la densité et les conséquences qu'elle implique pour la diffusion de la lumière ne sont pas valables pour les liquides se trouvant dans des états proches de l'état critique.

Ornstein et Zernike *) généralisèrent la théorie afin qu'elle soit valable pour l'état critique. Ces auteurs renoncèrent à l'hypothèse de l'indépendance statistique des fluctuations dans différents volumes élémentaires délimités au sein du liquide et admirent qu'il subsiste une *dépendance statistique* entre ces fluctuations. Cette dernière diminue avec la distance entre les volumes, de sorte que les fluctuations sont statistiquement indépendantes dans des volumes se trouvant à grande distance les uns des autres.

L'interdépendance des fluctuations se produisant dans des volumes rapprochés au sein du liquide est déterminée par l'action des forces d'interaction moléculaire, mais elle peut s'étendre à des distances beaucoup plus grandes que le rayon d'action des forces d'interaction : cela tient à ce qu'elle peut s'effectuer non seulement par interaction directe, mais aussi par l'intermédiaire des molécules contenues dans les volumes intermédiaires. L'influence de ces interactions doit être particulièrement forte à proximité du point critique, puisque là, du fait de la grande valeur de la compressibilité $-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$, l'action de petites forces peut déjà déterminer de fortes variations de densité (cf. formule (32.6) de l'énergie libre $\Delta\psi$ qui montre que pour $\partial v/\partial p$ grand, le travail devant être mis en œuvre pour produire une variation de densité donnée est très petit).

D'après les données du § 33, on peut caractériser l'interdépendance statistique des fluctuations, ainsi que sa variation avec la distance, en indiquant une fonction de deux points $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ qui dans le cas considéré ne dépend que de la distance de séparation de ces points $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, i.e. $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = p(R)$. La théorie d'Ornstein et Zernike correspond à une fonction $p(R)$ de la forme suivante :

$$p(R) = \frac{kT}{4\pi\gamma^2}\frac{e^{-\chi R}}{R}, \quad \chi^2 = \left[\left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\gamma^2\right]^{-1}, \tag{34.1}$$

où γ est une constante qui est d'autant plus grande que l'interdépendance des fluctuations s'étend à plus grande distance. Au point de vue des méthodes examinées au § 33, cette forme d'interdépendance est l'une des plus simples qui soient et on l'obtient en supposant que l'énergie libre de l'unité de volume est égale à

$$\Delta\psi = \Theta F(\sigma, \sigma) = \frac{1}{2}\left[\left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\sigma^2 + \gamma^2(\nabla\sigma)^2\right]; \tag{34.2}$$

cela signifie qu'elle dépend non seulement du compactage relatif $\sigma = \Delta\rho/\rho$, mais aussi de son gradient.

Le premier terme coïncide évidemment avec l'expression (32.5). L'expression différentielle linéaire correspondant à (34.2) est de la forme

$$L[\sigma] = \frac{1}{kT}\left[\gamma^2\nabla^2\sigma - \left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\sigma\right]. \tag{34.3}$$

L'expression (34.1) en est la fonction de Green pour un domaine infini. En effet, (34.1) vérifie l'équation différentielle $L[p] = 0$, tend vers zéro lorsque $R \to \infty$ et présente un point singulier adéquat pour $R = 0$.

Etablissons une expression de l'intensité de la lumière diffusée. Utilisons les formules (33.11) et (33.12). Dans notre cas

$$L[e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}] = -\frac{1}{kT}\left[\gamma^2 s^2 + \left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\right]e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}$$

et donc

$$a = -\frac{V}{e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}L[e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}]} = \frac{kTV}{-v\frac{\partial p}{\partial v} + s^2\gamma^2}. \tag{34.4}$$

*) Ornstein L. S., Zernike F., Phys. Z., 1918, v. 19, p. 134 ; 1926, v. 27, p. 761. Initialement ces travaux furent publiés dans les revues : Amst. Acad. 1914, v. 17, p. 793 ; 1916, v. 18, p. 1520 ; 1916, v. 19, p. 1312 à 1321 ; Archives Neerlandaises, Série III A, v. IV, p. 74.

Or $s^2 = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0)^2 = k_1^2 + k_0^2 - 2(\mathbf{k}_1\mathbf{k}_0)$, et comme $k_1 = k_0 = \omega\mu/c$ et l'angle entre $\mathbf{k}_0$ et $\mathbf{k}_1$ est égal à l'angle Θ entre le rayon incident et le rayon diffusé, on a

$$s^2 = 4\left(\frac{\mu\omega}{c}\right)^2 \sin^2\frac{\Theta}{2}.$$

Par conséquent,

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta\, kTV\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2}{(4\pi c^2 R_0)^2\left[\left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right) + 4\gamma^2\left(\frac{\mu\omega}{c}\right)^2 \sin^2\frac{\Theta}{2}\right]}. \tag{34.5}$$

Loin du point critique $v\,\partial p/\partial v$ est grand devant le second terme figurant au dénominateur, qu'on peut négliger. On obtient alors la formule d'Einstein (32.9) pour l'intensité de la lumière diffusée. A proximité du point critique $v\,\partial p/\partial v$ est petit et on ne peut plus négliger le deuxième terme du dénominateur. Dans ce cas, la formule (34.5) montre que selon la théorie d'Ornstein et Zernike les dépendances avec la direction et avec la fréquence doivent être autres, notamment l'intensité n'est plus proportionnelle à la quatrième puissance de la fréquence, sa variation avec la fréquence étant plus lente.

Un second exemple concerne les fluctuations de la surface d'un liquide *), i.e. les écarts de la frontière libre d'un liquide soumis à l'action de la pesanteur par rapport à un plan ; ces écarts ont pour origine l'agitation thermique. Notons $\zeta(x, y)$ la coordonnée verticale de la surface, comptée à partir du plan horizontal $z = 0$ qui représente le niveau moyen de la surface du liquide.

L'énergie libre $\Delta\psi$ se compose de l'énergie libre de tension superficielle, qui est proportionnelle à l'accroissement de surface dû aux fluctuations et égal à

$$\gamma\Delta S = \gamma\int\int dx\,dy\left[\sqrt{1+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2}-1\right] \approx$$
$$\approx \frac{\gamma}{2}\int\int\left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2\right]dx\,dy$$

(γ est la tension superficielle du liquide), et de l'énergie potentielle de la force de pesanteur égale à $\frac{g\rho}{2}\int\int\zeta^2\,dx\,dy$. Par conséquent,

$$Q = \frac{1}{2kT}\int\int\left\{\gamma\left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2\right]+g\rho\zeta^2\right\}dx\,dy.$$

Les opérateurs linéaires $L[\zeta]$ et $N[\zeta]$ correspondants sont de la forme **)

$$L[\zeta] = \frac{1}{kT}\left\{\gamma\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)-g\rho\zeta\right\},$$
$$N[\zeta] = \frac{\gamma}{kT}\frac{\partial\zeta}{\partial n},$$

n étant la normale du contour de la surface.

*) Voir Mandelstam L. I., Ann. d. phys., 41, 609 (1913).

**) En utilisant la transformation de Green, on trouve en effet

$$\frac{1}{kT}\int\int dx\,dy\left\{\gamma\left[\frac{\partial\zeta}{\partial x}\frac{\partial\eta}{\partial x}+\frac{\partial\zeta}{\partial y}\frac{\partial\eta}{\partial y}\right]+g\rho\zeta\eta\right\} =$$
$$= \frac{1}{kT}\int\int dx\,dy\left\{-\gamma\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)\eta\right\}+\frac{1}{kT}\int ds\,\eta\frac{\partial\zeta}{\partial n} =$$
$$= -\int\int\eta L[\zeta]\,dx\,dy+\int\eta N(\zeta)\,ds.$$

Comme l'influence des limites de la surface ne joue ici, comme d'ailleurs dans d'autres cas analogues, pratiquement aucun rôle, on peut utiliser, à la place de la fonction de Green pour un domaine donné et avec les conditions aux limites $\partial\zeta/\partial n = 0$, la fonction de Green pour un domaine infini. Dans le présent cas, on peut la déterminer à l'aide des règles usuelles; dans le cas considéré elle est égale à

$$p(x, y; x', y') = \frac{ikT}{4\gamma} H_0^{(1)}\left(i\sqrt{\frac{g\rho}{\gamma}}\, r\right),$$

où r est la distance entre les points (x, y) et (x', y'), $H_0^{(1)}$ la fonction de Hankel. Lorsqu'on applique au point (x', y') une force verticale concentrée égale à kT, la fonction $p(r)$ décrivant la surface du liquide lui attribue une forme conique. De toute évidence, les fluctuations qui apparaissent en différentes régions de la surface ne sont pas indépendantes les unes des autres.

L'intensité de la lumière diffusée par la surface d'un liquide est donnée par une formule analogue à (33.12). En procédant comme dans l'exemple précédent, on trouve que l'intensité est proportionnelle à $\omega^4 \dfrac{kTs}{g\rho+s^2\gamma}$, où s est proportionnel à ω et dépend de l'angle de diffusion. Dans les conditions ordinaires, on peut négliger le premier terme du dénominateur et l'intensité est alors proportionnelle à ω^2 et non plus à ω^4.

Notons pour conclure que les fluctuations de déformation d'un corps solide, tels que les glissements qui se manifestent en ses différents points, sont également statistiquement interdépendants et on peut donc utiliser avec succès les méthodes exposées dans ce qui précède.

CHAPITRE 4

FONDEMENTS DE LA STATISTIQUE QUANTIQUE ET EXEMPLES D'APPLICATIONS SIMPLES

§ 35. Principes généraux de la statistique quantique des états d'équilibre *)

Les principales propositions de la *statistique quantique* se fondent sur les conceptions de la *mécanique quantique*. On peut les formuler comme on l'avait fait en statistique classique. Il existe toutefois une différence essentielle relative au mode de description et de définition de l'*état d'un système* en théorie quantique. En statistique classique l'état d'un système était déterminé par la définition de toutes les coordonnées et de toutes les impulsions du système et il s'agissait de trouver l'expression de la probabilité d'un état ainsi défini. En théorie quantique un tel procédé de détermination des états est impossible, car en raison du « principe d'incertitude » on ne peut connaître simultanément et les coordonnées et les impulsions d'un système.

En théorie quantique on peut envisager les problèmes suivants. Premièrement, on peut poser la question relative à la probabilité d'un état du système, caractérisé par une fonction d'onde déterminée, à laquelle correspond un niveau d'énergie possible. Deuxièmement, on peut chercher la distribution des probabilités pour les coordonnées ou pour les impulsions du système. Troisièmement, on peut chercher à établir la loi de distribution d'une ou de plusieurs grandeurs physiques dépendant des coordonnées et des impulsions. Ce dernier problème est le problème général, les deux premiers n'en étant que des cas particuliers.

Considérons un système placé dans un *thermostat* et cherchons pour ce système l'expression de la probabilité de son état d'équilibre thermodynamique.

---

*) Il nous paraît irréalisable d'exposer le développement logique des idées conduisant à la formulation des fondements de la statistique quantique. Nous estimons, pour notre part, que c'est un problème qui ne peut être résolu clairement tant que la question générale de la mécanique quantique n'aura pas été approfondie, c'est pour cela que le lecteur ne trouve ici que des formulations de bas énoncées sous une forme convenant aux applications. Le lecteur pourra trouver une analyse plus poussée de ces questions in Landau L., Lifchitz E., *Physique statistique*, Moscou, Mir, 1984 (Physique théorique, t. V, première partie).

Examinons le premier problème défini ci-dessus. Supposons que l'énergie de notre système peut prendre une série *discrète* de valeurs possibles E_0, E_1, E_2, . . . A chacune d'elles correspond un état déterminé du système que l'on décrit par une fonction d'onde déterminée. On suppose que les valeurs de l'énergie forment une série discrète, parce qu'en thermodynamique on a affaire à des systèmes *spatialement limités*, et que pour ces systèmes cela a effectivement lieu.

Supposons d'abord qu'à chacune des valeurs possibles de l'énergie correspond un *seul* état décrit par une seule fonction d'onde. Cela signifie qu'on suppose que chacun des niveaux d'énergie est simple (ou non dégénéré). La probabilité d'un état d'énergie E_s pour un système placé dans un thermostat (c'est donc un système non isolé) est alors donnée par l'expression

$$W_s = e^{(\Psi - E_s)/\Theta}, \tag{35.1}$$

Ψ étant trouvé à partir de la condition de normalisation

$$\sum_{s=0}^{\infty} W_s = e^{\Psi/\Theta} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-E_s/\Theta} = 1. \tag{35.2}$$

Pour le cas de niveaux multiplets (i.e. à une valeur déterminée de l'énergie correspondent plusieurs états du système et plusieurs fonctions d'onde indépendantes) on peut en déduire la probabilité d'un certain état si on suppose que la multiplicité résulte de la superposition de plusieurs niveaux différents. La probabilité de cet état multiplet est égale à la somme des probabilités des états simples confondus, de sorte que si la multiplicité du niveau d'énergie E_s est égale à Ω_s, sa probabilité sera

$$W_s = e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \Omega_s, \tag{35.3}$$

Ψ étant déterminé à partir de la condition

$$\sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \Omega_s = 1.$$

L'expression (35.3) de la statistique quantique remplace l'expression classique

$$dW(E) = e^{(\Psi - E)/\Theta} \Omega(E)\, dE$$

et permet donc de traiter les mêmes problèmes que cette dernière; elle permet notamment de trouver les valeurs moyennes de toutes les grandeurs ayant des valeurs déterminées dans chacun des états E_0, E_1, E_2, . . ., par exemple la valeur moyenne de l'énergie du système.

On trouve la loi de distribution des probabilités pour les coordonnées en s'appuyant sur certains principes de la mécanique quantique. Lorsque le système se trouve dans un état caractérisé par la fonction

d'onde $\psi_s(q) = \psi_s(q_1, q_2, \ldots, q_n)$ et une énergie bien déterminée E_s, la probabilité pour que les coordonnées aient des valeurs comprises entre q_i et $q_i + dq_i$ est égale à

$$w_s(q)\,dq = \psi_s^*(q)\,\psi_s(q)\,dq,$$

où q dénote l'ensemble de toutes les coordonnées $q_1, q_2, \ldots, q_n$ et où $dq = dq_1 dq_2 \ldots dq_n$.

Dans le cas général où l'état de fonction d'onde $\psi_s(q)$ a une probabilité W_s (c'est ce cas qui se réalise pour les systèmes en thermostat), la probabilité pour que les coordonnées du système aient des valeurs données est égale à

$$w(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s w_s(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s \psi_s^*(q)\,\psi_s(q)\,dq.$$

Dans le cas considéré, la probabilité W_s est donnée par (35.1). Il s'ensuit que la loi de distribution pour les coordonnées d'un système en thermostat est de la forme

$$w(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s w_s(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s \psi_s^*(q)\,\psi_s(q)\,dq =$$

$$= \sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \psi_s^*(q)\,\psi_s(q)\,dq. \qquad (35.4)$$

Le problème le plus général, qui consiste à déterminer les valeurs moyennes (ainsi que la loi de distribution des probabilités) de n'importe quelle grandeur physique, peut être résolu à condition d'utiliser certaines propositions de la mécanique ondulatoire. On sait qu'en mécanique quantique on fait correspondre un *opérateur* à chaque grandeur physique. Dans les cas simples, cet opérateur est défini de façon à remplacer, dans l'expression classique de la grandeur considérée en fonction des coordonnées et des impulsions (donc dans la fonction $F(q, p)$), les impulsions p par $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$, où $\hbar$ dénote la constante de Planck divisée par 2π: $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ J·s. La valeur moyenne d'une grandeur physique, dont l'opérateur et $\hat{F}$, correspondant à un état de fonction d'onde ψ_s (définition propre à la mécanique quantique), est donnée par

$$F_{ss} = \int \psi_s^*(q)\,\hat{F}\psi_s(q)\,dq,$$

où $\hat{F}\psi_s(q)$ représente le résultat de l'action de l'opérateur $\hat{F}$ sur la fonction $\psi_s(q)$.

L'intégration y est étendue à toutes les valeurs possibles des coordonnées du système. En remarquant que la probabilité W_s d'un état d'énergie E_s est donnée par l'expression canonique (35.1), la valeur

moyenne de la grandeur F est donnée, pour un système en thermostat, par l'expression

$$\overline{F} = \sum_{s=0}^{\infty} W_s F_{ss} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta} F_{ss}. \tag{35.5}$$

Etant donné que cette formule est valable quel que soit l'opérateur envisagé et qu'elle est notamment valable pour n'importe quelle puissance de $\hat{F}$, on peut en déduire une expression de la distribution de probabilités de *n'importe quelle* grandeur physique, de l'impulsion y compris.

En effet, la probabilité pour que la valeur d'une grandeur L soit comprise dans l'intervalle L', $L' + dL'$ est égale à la valeur moyenne de $F = f(L)$, avec $f(L) = 1$, si $L' < L < L' + dL'$ et $f(L) = 0$ lorsque L se trouve hors de cet intervalle. On peut déduire aussi de (35.5) la loi de distribution pour un nombre quelconque de grandeurs *commutant entre elles*.

De ce qui précède on arrive à la conclusion qu'un « système en thermostat » ne peut être caractérisé par une seule fonction d'onde déterminée qui permettrait de trouver toutes les valeurs moyennes concernant ce système. Ce type de système ne représente pas un cas « pur » dans le sens quantomécanique du terme, mais un cas dit « mixte ». Dans ces cas, selon la mécanique quantique, le système peut être caractérisé à l'aide d'un « opérateur statistique ». Dans le cas considéré, l'opérateur statistique est l'opérateur $\hat{R} = e^{(\Psi - \hat{H})/\Theta}$, où $\hat{H}$ est l'*opérateur de Hamilton*. A l'aide de cet opérateur, on calcule la valeur moyenne de toute grandeur ayant $\hat{F}$ pour opérateur en déterminant la somme diagonale (Tr) du produit des opérateurs $\hat{R}$ et $\hat{F}$ à l'aide de la formule

$$\overline{F} = \mathrm{Tr}\,(\hat{R}\hat{F}) = \sum_{st} R_{st} F_{ts}.$$

Cherchons la valeur de Tr $(\hat{R}\hat{F})$. Les fonctions $\psi_s(q)$ sont les fonctions propres de l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$, et par suite de l'opérateur $\hat{R} = e^{(\Psi - \hat{H})/\Theta}$, de sorte que

$$e^{(\Psi - \hat{H})/\Theta}\, \psi_s(q) = e^{(\Psi - E_s)/\Theta}\, \psi_s(q).$$

Les éléments de matrice R_{st} sont donc égaux à

$$R_{st} = \int \psi_s^* e^{(\Psi - \hat{H})/\Theta}\, \psi_t\, dq = \int \psi_s^* e^{(\Psi - E_s)/\Theta}\, \psi_t\, dq = \delta_{st}\, e^{(\Psi - E_s)/\Theta},$$

de sorte que dans la représentation « énergétique » utilisée ici la matrice R_{st} est *diagonale*. En appliquant la règle de multiplication des matrices on obtient

$$(RF)_{st} = \sum_i R_{si} F_{it} = e^{(\Psi - F_s)/\Theta} F_{st}, \quad \overline{F} = \sum_{st} R_{st} F_{ts} = \sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} F_{ss},$$

i.e. la formule (35.5).

§ 36. Fonctions thermodynamiques

En mécanique quantique, tout comme en statistique classique, les moyennes prises à l'aide de la distribution canonique donnent (pour les « systèmes en thermostat ») les valeurs des grandeurs physiques correspondant à l'équilibre thermodynamique. En fin de compte ces moyennes doivent être interprétées comme des *moyennes temporelles*. Exactement comme dans la distribution canonique classique, en statistique quantique les grandeurs Θ et Ψ conservent leurs significations: Θ est la température absolue et Ψ est l'énergie libre. On vérifie aisément que les raisonnements du § 11, qui montrent que Θ est le paramètre de température, peuvent être transposés dans la statistique quantique. Il est aisé de voir que la déduction de la formule de l'énergie libre donnée au § 11 reste en vigueur à condition d'y remplacer l'intégration par la sommation. On a en effet

$$\bar{E} = \sum_s E_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} = e^{\Psi/\Theta}\Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta} \sum_s e^{-E_s/\Theta},$$

et comme d'après (35.2) $\sum_s e^{-E_s/\Theta} = e^{-\Psi/\Theta}$, on obtient

$$\bar{E} = e^{\Psi/\Theta}\Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta} e^{-\Psi/\Theta} = \Psi - \Theta\frac{\partial\Psi}{\partial\Theta}. \tag{36.1}$$

Or, c'est l'équation de Gibbs-Helmholtz.

L'opérateur de Hamilton $\hat{H}$ de notre système dépend des paramètres extérieurs $a_1, a_2, \ldots$, puisque l'énergie potentielle du système en dépend. Les a_k déterminent la position des corps extérieurs et sont considérés comme des *nombres* et non comme des opérateurs. Ainsi, l'état des corps extérieurs est décrit par le procédé *classique*. Les fonctions propres ψ_s et les valeurs propres E_s de l'énergie dépendent des paramètres $a_1, a_2, \ldots$

La force extérieure généralisée suivant la direction du paramètre a_k est égale à

$$A_k = -\frac{\partial U}{\partial a_k} = -\frac{\partial H}{\partial a_k}$$

(dans la représentation en coordonnées que l'on utilise ici, *ce n'est pas un opérateur mais un nombre* qui dépend de q et de a_l, cela pour la raison que seule l'énergie potentielle est fonction de a_l). On trouve la valeur moyenne de la force extérieure à l'aide de la formule générale (35.5); elle est égale à

$$\bar{A}_k = \sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} (A_k)_{ss} = -\sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q)\, dq.$$

On démontrera plus loin que

$$\int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q)\, dq = \frac{\partial E_s}{\partial a_k}, \tag{36.2}$$

pour l'instant on admettra que cette relation est valable, et alors en procédant comme au § 11 pour démontrer l'égalité

$$\bar{A}_k = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k},$$

on obtient

$$\bar{A}_k = -\sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q)\, dq =$$

$$= -\sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \frac{\partial E_s}{\partial a_k} = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \tag{36.3}$$

Comme indiqué au § 11, les principales équations de la thermodynamique découlent des égalités (36.1) et (36.3).

Reste à démontrer l'égalité (36.2). Les fonctions d'onde $\psi_s(q)$ vérifient l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_s = E_s\psi_s. \tag{36.4}$$

L'opérateur $\hat{H}$ dépend de $a_1, a_2, \ldots$ et de ce fait ses fonctions propres ψ_s et ses valeurs propres E_s dépendent de $a_1, a_2, \ldots$ En différentiant (36.4) par rapport à a_k on obtient

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial a_k} \psi_s = -\hat{H} \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} + \frac{\partial E_s}{\partial a_k} \psi_s + E_s \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}.$$

En multipliant cette égalité par ψ^* et en intégrant sur l'espace des coordonnées, il vient

$$\int \psi_s^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_k} \psi_s\, dq = -\int \psi_s^* \hat{H} \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}\, dq + \frac{\partial E_s}{\partial a_k} + E_s \int \psi_s^* \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}\, dq. \tag{36.5}$$

Comme $\hat{H}$ est un opérateur autoconjugué, on a pour deux fonctions $\varphi(q)$ et $\chi(q)$ quelconques l'égalité

$$\int \varphi^* \hat{H} \chi\, dq = \int \chi \hat{H}^* \varphi^*\, dq.$$

En posant $\varphi = \psi_s$, $\chi = \partial\psi_s/\partial a_k$ et en utilisant (36.4) on en tire

$$\int \psi_s^* \hat{H} \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}\, dq = \int \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} \hat{H}^* \psi_s^*\, dq = E_s \int \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} \psi_s^*\, dq.$$

En substituant cette égalité dans (36.5) on trouve

$$\int \psi_s^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_k} \psi_s\, dq = \frac{\partial E_s}{\partial a_k},$$

et l'égalité (36.2) est démontrée.

En statistique classique la détermination de l'énergie libre se ramenait au calcul de l'intégrale statistique, tandis qu'en statistique classique le calcul de l'énergie se ramène au calcul de la « somme d'états » [ou « somme statistique »], qui est égale à

$$Z = \sum_s e^{-E_s/\Theta},$$

et dans le cas où les niveaux sont des multiplets

$$Z = \sum_s e^{-E_s/\Theta} \Omega_s.$$

Selon (35.2), l'énergie libre est liée à la somme statistique par la relation

$$\Psi = -\Theta \ln Z.$$

§ 37. Application de la statistique quantique à l'étude de l'oscillateur. Formule de Planck de l'énergie moyenne d'un oscillateur

Appliquons la statistique quantique à l'étude de l'oscillateur harmonique, i.e. à l'étude d'un système dont l'opérateur de Hamilton est de la forme

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \omega^2 q^2), \quad p = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}.$$

Calculons d'abord l'énergie moyenne de l'oscillateur. Selon la mécanique quantique, ce système peut avoir les valeurs suivantes de l'énergie :

$$E_s = (s + 1/2)\hbar\omega, \quad s = 0, 1, 2, \ldots \tag{37.1}$$

Tous les états correspondant à ces valeurs de l'énergie sont simples.

Supposons que l'oscillateur considéré fait partie d'un système à la température Θ. On suppose que l'interaction de l'oscillateur avec les autres parties du système est petite (§ 10). Dans ces conditions, la probabilité pour que l'oscillateur possède une énergie donnée est représentée par la distribution canonique (35.1), de sorte que la probabilité de l'état s est

$$W_s = \exp\frac{\Psi - E_s}{\Theta} = \exp\frac{\Psi - (s+1/2)\hbar\omega}{\Theta}.$$

L'énergie moyenne $\overline{E}$ est

$$\overline{E} = \sum_{s=0}^{\infty} W_s E_s = \sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta} E_s.$$

Pour la calculer il est commode de trouver d'abord la somme statistique

$$Z=\sum_{s=0}^{\infty} e^{-E_s/\Theta}.$$

En utilisant ensuite la relation (37.1) on trouve

$$\bar{E}=\Psi-\Theta\frac{\partial\Psi}{\partial\Theta}=\Theta^2\frac{\partial \ln Z}{\partial\Theta}. \qquad (37.2)$$

Pour l'oscillateur [selon l'égalité (37.1)] la somme statistique est égale à

$$Z=\sum_{s=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right)=\sum_{s=0}^{\infty}\exp\left\{-\frac{(s+1/2)\hbar\omega}{\Theta}\right\}=$$

$$=\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right)\sum_{s=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{s\hbar\omega}{\Theta}\right).$$

La série qui figure dans cette expression est une progression géométrique de raison $e^{-\hbar\omega/\Theta}$, sa somme est égale à $(1-e^{-\hbar\omega/\Theta})^{-1}$. Par conséquent,

$$Z=\frac{e^{-\hbar\omega/2\Theta}}{1-e^{-\hbar\omega/\Theta}}$$

et

$$\ln Z=-\frac{\hbar\omega}{2\Theta}-\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/\Theta}\right).$$

En différentiant par rapport à Θ et en multipliant ensuite par Θ^2 on obtient

$$\bar{E}=\Theta^2\frac{\partial \ln Z}{\partial\Theta}=\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta}-1}. \qquad (37.3)$$

C'est l'expression qu'établit Planck pour l'énergie moyenne de l'oscillateur. Ce résultat se distingue du résultat classique, selon lequel l'énergie moyenne de l'oscillateur est égale à $\Theta = kT$, en ce qu'en théorie quantique l'énergie moyenne de l'oscillateur dépend de sa fréquence propre. Lorsqu'on envisage un système dont l'énergie peut être représentée par la somme des énergies d'oscillateurs auxquels on assimile le système (par exemple corps solide, rayonnement), on constate qu'en théorie quantique *la loi de l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté n'a pas lieu* puisque l'énergie moyenne de chacune des oscillations normales dépend de sa fréquence. Il s'ensuit également qu'en théorie quantique la température ne constitue pas, en général, une mesure universelle de l'énergie cinétique moyenne, comme c'est le cas en statistique classique.

La relation entre l'énergie cinétique moyenne $\overline{K}$ et la température dépend du système: par exemple, dans le cas d'un oscillateur, elle dépend de la fréquence:

$$\overline{K}=\frac{1}{2}\,\overline{E}=\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta}-1}\right).$$

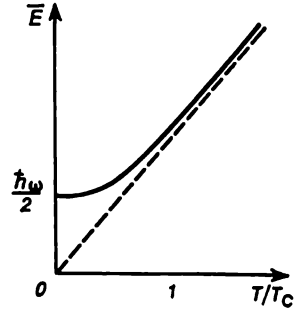


Fig. 12

Le terme $\hbar\omega/2$, qui figure dans l'expression de E, représente l'« énergie au point zéro » de l'oscillateur, qui reste finie au zéro absolu. La figure 12 représente l'allure de la variation de l'énergie moyenne en fonction de la température ($T_c = \hbar\omega/k$). La droite en pointillé correspond à la loi de l'équipartition de l'énergie de la théorie classique.

A basse température ou aux fréquences élevées, lorsque $\hbar\omega/\Theta$ est très grand, dans le dénominateur de (37.3) on peut négliger l'unité devant la fonction exponentielle et on obtient alors l'expression approchée:

$$\overline{E}=\frac{\hbar\omega}{2}+\hbar\omega\exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right\}. \tag{37.4}$$

A haute température, lorsque $\hbar\omega/\Theta$ est petit, on peut développer la fonction exponentielle en une série de puissances, ce qui conduit à l'expression

$$\overline{E}=\frac{\hbar\omega}{2}+\hbar\omega\left[\frac{\hbar\omega}{\Theta}+\frac{1}{2!}\left(\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right)^2+\frac{1}{3!}\left(\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right)^3\right]^{-1}=$$
$$=\Theta+\frac{\Theta}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right)^2\ldots, \tag{37.5}$$

de sorte qu'à un terme de l'ordre de $(\hbar\omega)^2/\Theta$ on obtient $\overline{E}=\Theta$, i.e. à haute température (ou à basse fréquence, lorsque $\hbar\omega/\Theta$ est petit) on retrouve la formule classique de l'énergie moyenne.

La dépendance du terme $\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta}-1}$ avec ω dans l'expression (37.3) est représentée sur la figure 13 pour les températures Θ_1 et Θ_2 telles que $\Theta_2 = 2\Theta_1$. A haute fréquence, ce terme dépendant de la température dans l'expression de $\overline{E}$ tend vers zéro. C'est ce qui élimine une des difficultés de la théorie classique (signalée au § 17) liée à l'existence d'une discontinuité dans le comportement de l'énergie (et de la capacité calorifique) lorsqu'on passe d'un couplage fort à un couplage très fort dans le système considéré. A un couplage très fort correspond une fréquence élevée qui croît indéfiniment à mesure que le couplage devient de plus en plus fort. Selon la théorie quantique, l'accroissement de la fréquence s'accompagne d'une

diminution de la partie de l'énergie et de la capacité calorifique dépendant de la température. Il s'ensuit qu'en ce qui concerne la

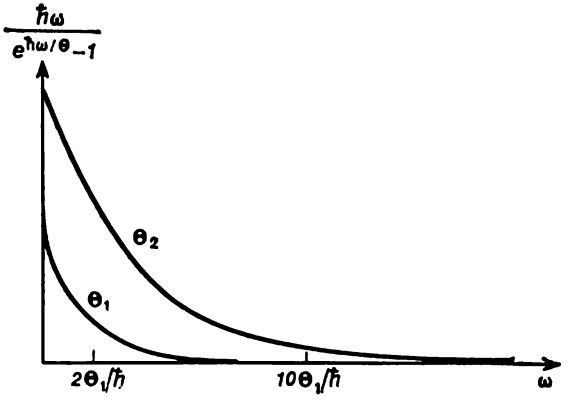


Fig. 13

capacité calorifique, les vibrations normales de très hautes fréquences ne jouent aucun rôle et le passage au couplage absolument rigide est continu.

Calculons encore la probabilité d'une valeur déterminée de la coordonnée d'un oscillateur se trouvant à une température déterminée. On utilisera pour ce faire la formule (35.4). On sait que les fonctions propres normalisées d'un oscillateur sont égales à

$$\psi_s(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{H_s(x)e^{-x^2/2}}{2^{s/2}\sqrt{s!}},$$

$$x = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q, \tag{37.6}$$

où les $H_s(x)$ sont des *polynômes de Tchebychev-Hermite* et m la masse de l'oscillateur.

Selon (35.4), la densité de probabilité s'exprime donc par

$$w(q) = \frac{1}{Z}\sum_{s=0}^{\infty} e^{-E_s/\Theta}|\psi_s|^2 =$$

$$= \frac{1}{Z}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\hbar\omega/2\Theta - x^2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{e^{-\hbar\omega s/\Theta}[H_s(x)]^2}{2^s s!} =$$

$$= \frac{1}{Z}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\hbar\omega/2\Theta - x^2} \sum_{s=0}^{\infty} t^s \frac{[H_s(x)]^2}{s!},$$

où $t = (1/2)\, e^{-\hbar\omega/\Theta}$ et Z est la somme statistique. Cette série peut être sommée. On utilise à cet effet la formule *)

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s\,[H_s(x)]^2}{s\,!} = (1-4t^2)^{-1/2} \exp \frac{4tx^2}{1+2t}. \tag{37.7}$$

où $t = (1/2)\, e^{-\hbar\omega/2\Theta}$. En utilisant cette égalité il vient

$$w(q) = \frac{1}{Z}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} e^{-\hbar\omega/2\Theta} \exp\left\{-x^2 \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right\} (1-e^{-\hbar\omega/\Theta})^{-1/2}.$$

En y substituant l'expression de Z et en remplaçant x par q on obtient

$$w(q) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right)^{1/2} \left\{\exp -\frac{m\omega}{\hbar} q^2 \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right\}. \tag{37.8}$$

---

*) Pour établir cette formule on procède comme suit. On sait (cf. Courant R., Hilbert D., *Méthoden der matematischen Physik*, t. 1, ch. II, § 9) qu'on détermine les polynômes de Tchebychev-Hermite à l'aide de la fonction génératrice

$$e^{-u^2+2ux} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{u^s H_s(x)}{s\,!}, \tag{a}$$

avec

$$H_s(x) = (-1)^s e^{x^2} \frac{d^s e^{-x^2}}{dx^s}. \tag{b}$$

En utilisant l'identité

$$e^{-x^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2xy-y^2}\, dy \tag{c}$$

et en utilisant (b), il vient

$$H_s(x) = \frac{(-1)^s}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \frac{d^s}{dx^s} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2yx-y^2} dy =$$

$$= \frac{(-2i)^s}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^s e^{x^2+2iyx^2-y^2}\, dy. \tag{d}$$

En remplaçant l'un des facteurs dans $[H_s(x)]^2 = H_s(x)\, H_s(x)$ par l'expression (d), on obtient

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s\,[H_s(x)]^2}{s\,!} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int e^{2iyx-y^2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-2iyt)^s\, H_s(x)}{s\,!}\, dy.$$

En appliquant la formule (a) à la somme sous le signe d'intégration et en posant $u = -2iyt$, on trouve

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s\,[H_s(x)]^2}{s\,!} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-(1-4t^2)\left(y^2 - \frac{2iyx}{1+2t}\right)\right\} dy =$$

$$= (1-4t^2)^{1/2} \exp \frac{4tx^2}{1+2t},$$

i.e. la formule (37.7).

C'est la *formule* dite *de Bloch* qui remplace en mécanique quantique la formule classique

$$w(q) = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi\Theta}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega^2 q^2}{2\Theta}\right).$$

On voit qu'en théorie quantique on aboutit à la distribution de Gauss, tout comme en statistique classique. Il est plus simple de calculer la dispersion de la distribution à partir de la condition

$$\overline{E} = \frac{1}{2}(\overline{p^2} + \omega^2\overline{q^2}) = \omega^2\overline{q^2},$$

vu qu'en mécanique quantique et classique l'énergie cinétique moyenne et l'énergie potentielle moyenne d'un oscillateur sont égales. On en déduit que

$$\overline{q^2} = \frac{\hbar}{\omega}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1}\right). \tag{37.9}$$

La formule de Bloch (37.8) représente la distribution de Gauss avec la dispersion (37.9)

Notons que si au lieu d'envisager un oscillateur à un seul degré de liberté on avait considéré un système quasi élastique à un nombre quelconque de degrés de liberté, on aurait obtenu également une distribution gaussienne des coordonnées. Pour le prouver utilisons les coordonnées normales: comme celles-ci sont statistiquement indépendantes les unes des autres, la probabilité cherchée sera égale au produit d'expressions (37.8) relatives à toutes les coordonnées normales, i.e. elle s'exprime par une distribution gaussienne. En revenant aux coordonnées initiales à l'aide d'une transformation linéaire, on trouve pour ces coordonnées une distribution gaussienne, quoique ces coordonnées ne soient plus statistiquement indépendantes. Leurs carrés et leurs produits moyens peuvent être obtenus par une méthode analogue à celle utilisée ci-dessus dans le cas de l'oscillateur; ainsi la loi de distribution pour les coordonnées sera complètement définie.

§ 38. Capacité calorifique des gaz biatomiques

On a vu au § 37 que la théorie quantique, appliquée aux oscillateurs, permet de lever les difficultés de principe auxquelles se heurte la théorie classique de la capacité calorifique. Cette théorie permet aussi de préciser quels sont les degrés de liberté qui importent pour le calcul de la capacité calorifique et quels sont ceux qui, étant équivalents à un couplage fort, peuvent être négligés. Pour cela on raisonne de la façon suivante. Si, pour un degré de liberté donné, la plus petite énergie possible correspondant à ce degré de liberté est E_0 et si le niveau d'énergie qui lui fait suite est E_1, la probabilité de l'état E_1 est donnée par

$$e^{(\Psi - E_1)\Theta} = \frac{e^{-E_1/\Theta}}{e^{-E_0/\Theta} + e^{-E_1/\Theta} + \ldots} < e^{-(E_1 - E_0)/\Theta}.$$

Donc, si la différence $E_1 - E_0$ est très grande devant $\Theta = kT$ la probabilité de tous les états « excités » E_s (avec $s \geqslant 1$) sera très petite. Il s'ensuit que sous cette condition le système occupe l'état

énergétique pratiquement le plus bas, son énergie moyenne est E_0 et ne dépend pas de la température ; la capacité calorifique correspondante sera pratiquement nulle.

En dénotant la quantité $(E_1 - E_0)/k$ par T_c (« température caractéristique ») la condition de l'annulation de la capacité calorifique s'exprime par $T \ll T_c$.

L'application de la théorie quantique à l'étude de la capacité calorifique des gaz à molécules bi et polyatomiques permet d'expliquer en détail tant la valeur de leur capacité calorifique que sa variation avec la température.

On examinera ici la question de la capacité calorifique des *gaz biatomiques*. On peut prendre pour modèle d'une molécule biatomique un système de deux atomes rigides qui sont liés l'un à l'autre de façon que leur distance de séparation ne puisse varier que très faiblement. On peut admettre que chacun de ces atomes est absolument rigide et identifier sa position à la position des noyaux parce que l'énergie d'excitation $E_1 - E_0$ de l'atome est très grande (de l'orde de 10^{-19} J), de sorte que le mouvement des électrons dans les atomes ne commence à se manifester qu'à partir des températures de l'ordre de *)

$$T_c = \frac{E_1 - E_0}{k} = \frac{10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}} \approx 10\,000 \text{ K}.$$

On a indiqué au § 17 que dans l'intervalle de température compris entre quelques dizaines et quelques centaines de kelvins, on arrive à calculer correctement les capacités calorifiques des gaz biatomiques si la molécule biatomique est assimilée à un système à cinq degrés de liberté constitué par deux points matériels fortement couplés. On tient alors compte du mouvement de translation de la molécule et de sa rotation autour de deux axes, mais on néglige la rotation autour de l'axe de symétrie ainsi que les vibrations des noyaux atomiques. On a vu aussi qu'à hautes températures (de l'ordre de 1000 K) la capacité calorifique croît et présente des valeurs supérieures à celles prévues par la théorie classique pour ce modèle. Pour l'hydrogène on a constaté en outre une décroissance de la capacité calorifique aux basses températures (inférieures à 300 K) qui tombe jusqu'à 3 cal/(mole·K) à 50 K, i.e. jusqu'à une valeur correspondant aux gaz monoatomiques. La théorie quantique permet d'expliquer tous ces faits.

On doit prendre en considération les mouvements de translation et de rotation ainsi que les vibrations des noyaux atomiques. En théorie appochée, qui n'est valable qu'à des températures relativement élevées, on peut considérer ces mouvements indépendamment

*) Si on exprime l'énergie d'excitation $E_1 - E_0$ en électrons-volts et la température en kelvins, on aura

$$T_c = \frac{E_1 - E_0}{k} = 1{,}2 \cdot 10^4 (E_1 - E_0) \approx 10\,000 (E_1 - E_0).$$

les uns des autres et admettre que l'énergie se compose des énergies de translation, de rotation et de l'énergie de vibration des noyaux. Il s'ensuit que l'énergie moyenne $\overline{E}$ et la capacité calorifique C_v comporteront trois termes chacune, i.e.

$$\overline{E} = \overline{E}_{tr} + \overline{E}_{rot} + \overline{E}_{vib}, \tag{38.1}$$

$$C_v = C_{tr} + C_{rot} + C_{vib}. \tag{38.2}$$

Dans le cas considéré, en ce qui concerne l'énergie du mouvement de translation des molécules la théorie quantique conduit aux mêmes résultats que la théorie classique ; l'énergie de translation moyenne d'une molécule est donc égale à

$$\overline{E}_{tr} = \frac{3}{2} kT, \tag{38.3}$$

et la capacité calorifique molaire correspondante sera

$$C_{tr} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ cal/(mole·K)}. \tag{38.4}$$

En admettant que les vibrations des noyaux dans la molécule sont petites, on peut les considérer comme des vibrations harmoniques (ceci est vrai jusqu'aux températures de plusieurs milliers de kelvins). L'énergie de vibrations moyenne est donnée par la formule de Planck, de sorte que pour une seule molécule elle est égale à

$$\overline{E}_{vib} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \tag{38.5}$$

et la capacité calorifique molaire sera

$$C_{vib} = N \frac{\partial \overline{E}_{vib}}{\partial T} = \frac{N (\hbar\omega)^2 e^{\hbar\omega/kT}}{kT^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}, \tag{38.6}$$

où ω est la fréquence propre des vibrations. On peut trouver cette fréquence connaissant le spectre d'émission (ou d'absorption) du gaz considéré. Dans le cas de molécules formées par des ions de signes contraires et dont les vibrations donnent lieu à des variations du moment électrique de la molécule et donc à une émission de lumière, cette fréquence correspond à la fréquence de l'une des raies d'émission. Pour une molécule formée d'atomes identiques, on peut déterminer la fréquence ω par dépouillement des spectres moléculaires, même si cette fréquence ne se manifeste pas comme la fréquence d'une raie d'émission. Ces fréquences se situent dans l'infrarouge. Par exemple, pour HCl, la fréquence des vibrations propres des atomes dans la molécule est égale à $\omega/2\pi = 0{,}875 \cdot 10^{14}$ s^{-1} ; à cette

fréquence correspond une raie du spectre infrarouge avec $\lambda = 3{,}42$ mμ. Il s'ensuit que pour la molécule de HCl

$$T_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{1{,}05\cdot 10^{-34}\cdot 2\pi\cdot 0{,}875\cdot 10^{14}}{1{,}38\cdot 10^{-23}} = 4200 \text{ K}.$$

Pour H_2, $T_{\text{vib}} = 6100$ K et pour O_2, $T_{\text{vib}} = 2240$ K. La température $T_{\text{vib}} = \hbar\omega/k$ peut être désignée comme la *température caractéristique* de l'énergie des vibrations. Lorsque $T \gg T_{\text{vib}}$, on peut utiliser la formule classique, mais lorsque $T \ll T_{\text{vib}}$, la capacité calorifique C_{vib} est évanescente. Les nombres cités montrent que pour ces gaz T_{vib} est de l'ordre des milliers de kelvins et qu'en conséquence, à la température ordinaire et aux températures plus basses, l'énergie de vibration des molécules de ces gaz et la capacité calorifique correspondante sont tellement petites qu'on peut les négliger ; par exemple, pour O_2 à 300 K, la capacité calorifique molaire $C_{\text{vib}} \approx 0{,}05$ cal/(mole·K). Cette partie de l'énergie ne devient notable qu'à des températures plus hautes et c'est sa croissance qui explique l'accroissement de la capacité calorifique que l'on observe aux hautes températures.

Envisageons maintenant l'énergie de rotation des molécules. Le calcul de l'énergie de rotation sera fait en supposant que la molécule est absolument rigide ; on la considère alors comme un *rotateur symétrique*. Son moment d'inertie par rapport à l'axe de symétrie sera posé égal à zéro afin de se conformer au modèle choisi pour la molécule. Selon la mécanique quantique l'énergie de rotation de ce système peut avoir les valeurs suivantes :

$$E_j^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2}\frac{j(j+1)}{A}, \quad j = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots, \tag{38.7}$$

où A est le moment d'inertie par rapport à l'axe orthogonal à l'axe de symétrie. L'état qui correspond à une valeur déterminée de j est un état de multiplicité égale à $\Omega_j = 2j + 1$.

On doit noter que si on n'avait pas posé égal à zéro le moment d'inertie autour de l'axe de symétrie, et si on avait supposé qu'il était différent de zéro et égal à B, on aurait obtenu à la place de (38.7) la formule suivante :

$$E_{jl}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2}\left\{\frac{j(j+1)}{A} + \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A}\right) l^2\right\},$$

où j et l sont des nombres entiers tels que

$$j = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,; \quad -j \leqslant l \leqslant j.$$

Cette formule montre que si le moment d'inertie B est très petit, la différence des niveaux d'énergie correspondant à $l = 0$ et à $l = 1$ est très grande. C'est pour cela qu'on ne tient pas compte de la rotation

autour de l'axe de symétrie, ce qui revient à admettre que la molécule se trouve toujours à l'état avec $l = 0$; on utilise alors la formule (38.7) et on justifie ainsi l'hypothèse selon laquelle $B = 0$.

La théorie quantique montre aussi que la « capacité calorifique de rotation » doit être très petite aux basses températures. Effectivement la différence entre les niveaux d'énergie 0 et 1 ne représente que $h^2/2A$. La température caractéristique de rotation est donc $T_{rot} = \hbar^2/2Ak$. Le moment d'inertie de la molécule d'hydrogène

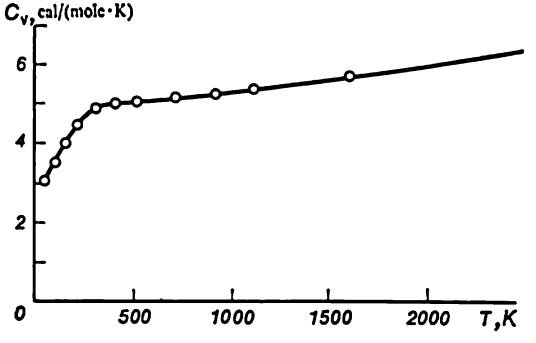


Fig. 14

est égal à $A = 0{,}47 \cdot 10^{-40}$ g·cm². On en déduit pour cette molécule $T_{rot} \approx 86$ K. Pour d'autres gaz, même pour ceux composés d'atomes légers (azote, oxygène, fluor), le moment d'inertie est des dizaines de fois plus grand et T_{rot} est des dizaines de fois plus petit que pour l'hydrogène. Cela explique la diminution de la capacité calorifique de l'hydrogène à des températures plus élevées que pour les autres gaz ; c'est pour cela qu'elle est mieux connue pour l'hydrogène que pour les autres gaz. Aux températures élevées $T \gg T_{rot}$, comme il est facile de s'assurer par un calcul approché de la somme statistique, la théorie quantique conduit à des résultats coïncidant avec ceux de la théorie classique. La figure 14 représente l'allure de la variation thermique de la capacité calorifique molaire C_v de l'hydrogène : les petits cercles représentent les valeurs expérimentales des différents chercheurs et la ligne en trait plein les valeurs expérimentales dûment corrigées.

On doit noter que sous la forme exposée ci-dessus, la théorie de la capacité calorifique de rotation ne concerne en fait que les molécules formées par des atomes d'espèces *différentes*. Dans le cas de molécules formées d'atomes *identiques*, les molécules d'hydrogène par exemple, on ne peut résoudre le problème considéré qu'en faisant intervenir le *principe de Pauli* (§§ 45, 46). Lorsqu'on en tient compte, on arrive à la conclusion que l'hydrogène moléculaire est un mélange

de deux sortes de molécules d'hydrogène ortho et para qui se distinguent l'un de l'autre par l'orientation mutuelle des spins nucléaires *). Ce n'est qu'en tenant compte de ce fait qu'on arrive à un accord quantitatif complet des résultats théoriques et expérimentaux pour la capacité calorifique de l'hydrogène à basse température. On réussit même à mettre en évidence l'influence exercée sur la capacité calorifique par les *catalyseurs* favorisant la transformation de l'orthohydrogène en parahydrogène (et vice versa) et accélérant l'établissement de l'équilibre entre ces deux états, qui demande sans cela de très longs délais.

Chaque fois qu'on divise la capacité calorifique en capacités calorifiques « de translation », « de rotation » et « de vibration », les résultats des mesures concernant l'état d'équilibre (par exemple les mesures calorimétriques) fournissent toujours la capacité calorifique totale. On peut diviser cette dernière en trois composantes qu'en connaissant la dépendance de la capacité calorifique avec la température, sur la base d'une analyse théorique des résultats comme on l'a déjà montré plus haut. Cette division en plusieurs composantes de la capacité calorifique est toujours approchée.

La théorie exacte interprétant quantitativement tous les changements d'allure de la courbe expérimentale doit tenir compte, par exemple, des variations du moment d'inertie résultant des vibrations.

Lorsque les mesures concernent des états *hors d'équilibre*, on peut toutefois séparer la capacité calorifique liée aux vibrations des composantes de translation et de rotation. Cela se réalise dans le cas de la détermination de la capacité calorifique à partir des résultats de mesure de la vitesse du son dans le gaz qui est donnée par

$$c=\sqrt{\frac{p}{\rho}\frac{C_p}{C_v}}=\sqrt{\frac{kT}{m}\left(1+\frac{R}{C_v}\right)}.$$

Connaissant la vitesse du son, on peut donc trouver la valeur de C_v. Si on mesure la vitesse d'un son de basse fréquence, d'un son audible par exemple, pendant toute la durée de la mesure la distribution d'énergie dans le gaz sera pratiquement la même qu'à l'équilibre, de sorte qu'on détermine alors la capacité calorifique d'équilibre totale C_v. Mais dans le cas d'ultrasons de très haute fréquence (dans le cas du gaz carbonique il s'agit de fréquences égales à 10^6-10^7 Hz) les échanges d'énergie entre les vibrations et les mouvements de translation et de rotation des molécules n'ont pas le temps de se réaliser, car l'excitation des vibrations des molécules n'est relativement lente que si le nombre de chocs mutuels est petit. Danc ce cas, on tirera des mesures de la vitesse du son non pas la capacité calori-

[*) Dans la molécule d'orthohydrogène les spins nucléaires sont parallèles, et dans la molécule de parahydrogène ils sont antiparallèles.]

fique totale, mais la quantité $C_{tr} + C_{rot}$. Pour le gaz carbonique on trouve, par exemple, une valeur qui est de 20 % plus petite que la capacité calorifique statique totale.

§ 39. Théorie de la capacité calorifique des corps solides

L'application de la théorie quantique à l'étude de la capacité calorifique des corps solides permit à Einstein d'expliquer, dès 1906, la diminution de la capacité calorifique aux basses températures, quoiqu'il utilisa un modèle très grossier de corps solide. Einstein

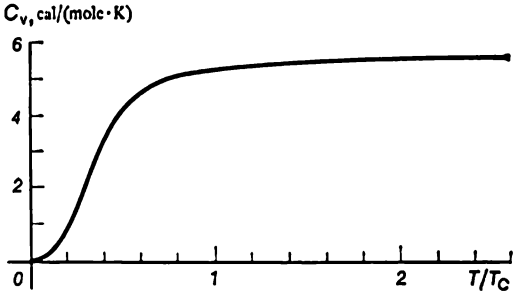


Fig. 15

assimila le corps solide à un ensemble de N particules vibrant autour de leurs positions d'équilibre indépendamment les unes des autres. Cela permet de poser que les vibrations de toutes les particules ont la même fréquence ω. L'énergie moyenne revenant à un degré de liberté est alors égale à

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$$

(on a omis le terme $\hbar\omega/2$ qui, étant indépendant de la température, importe peu dans l'étude de la capacité calorifique).

L'énergie moyenne d'un corps (composé de N particules et ayant $3N$ degrés de liberté) est alors égale à

$$\overline{E} = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}, \tag{39.1}$$

et la capacité calorifique

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{3N(\hbar\omega)^2 e^{\hbar\omega/kT}}{kT^2 (e^{\hbar\omega/kT}-1)^2}. \tag{39.2}$$

On a donné sur la figure 15 une représentation graphique de la formule (39.2); les résultats théoriques coïncident qualitativement avec les données expérimentales. Aux basses températures, C_v tend

vers zéro, conformément à la règle empirique thermodynamique de Nernst. Aux hautes températures, on trouve pour C_v une valeur qui correspond à la règle de Dulong et Petit, puisque dans cette gamme de température la formule de Planck de l'énergie de l'oscillateur se ramène à la formule classique.

Néanmoins l'accord entre théorie et expérience n'est que qualitatif. A $T = 0$ la tangente à la courbe de la capacité calorifique, évaluée par la formule (39.2), a un très haut ordre de grandeur, tandis que l'expérience y donne une décroissance plus rapide de la capacité calorifique. En outre, on détermine empiriquement la constante ω quoique aucun corps solide ne possède en réalité une telle fréquence propre. Ces résultats suggèrent que la théorie quantique est susceptible d'expliquer la dépendance de la capacité calorifique avec la température, à condition d'utiliser un modèle de corps solide plus adéquat. C'est ce que firent indépendamment les uns des autres, d'une part, Debye (en 1912) et, d'autre part, Born et Karman *).

On assimilera le corps solide, comme au § 18, à un système de N particules liées les unes aux autres par des forces quasi élastiques et vibrant autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie représente alors une forme quadratique des composantes des déplacements de toutes les particules, et la force qui s'exerce sur une particule quelconque est une fonction linéaire homogène des déplacements de toutes les particules.

Si on introduit les coordonnées normales, on pourra représenter l'énergie E du système sous la forme d'une somme des énergies des oscillateurs correspondant aux différentes vibrations normales. (Leur nombre est égal à $3N - 6 \approx 3N$, i.e. au nombre de degrés de liberté). L'énergie moyenne d'une vibration normale de fréquence ω_k est donnée par la formule de Planck

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{\hbar\omega_k}{2} + \frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/\Theta} - 1}, \tag{39.3}$$

et l'énergie moyenne du corps est donc égale à

$$\bar{E} = \sum_{k=1}^{3N} \bar{\varepsilon}_k = E_0 + \sum_{k=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/\Theta} - 1}. \tag{39.4}$$

Ici $E_0 = \Sigma\hbar\omega_k/2$ est l'« énergie au point zéro », i.e. l'énergie que possède le corps à la température du zéro absolu. On a déjà signalé que cette énergie n'intervient pas dans les questions relatives à la capacité calorifique, quoiqu'elle joue un rôle notable chaque fois qu'intervient l'amplitude des vibrations, comme par exemple dans

*) Le lecteur trouvera un exposé détaillé de la question in: Born M., Göppert-Mayer M., *Handbuch der Physik*, t. 24, p. 708, 1939.

le cas de la dépendance de la diffusion des rayons X par le corps solide avec la température.

En notant $Z(\omega)$ le nombre de vibrations normales ayant une fréquence inférieure à ω, le nombre de vibrations normales ayant une fréquence comprise dans l'intervalle $(\omega, \omega + d\omega)$ sera égal à $dZ(\omega)$. On peut alors remplacer la somme figurant dans (39.4) par l'intégrale *) et écrire l'expression de $\overline{E}$ sous la forme

$$\overline{E} = E_0 + \int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1} dZ(\omega). \tag{39.5}$$

Ici ω_{max} est la fréquence maximale des vibrations normales ; on la trouve à partir de la relation

$$Z(\omega_{max}) = 3N, \tag{39.6}$$

puisque le nombre total des vibrations normales est égal à $3N$.

Les expressions (39.4) et (39.5) montrent que pour pouvoir calculer l'énergie d'un corps solide par les méthodes de la statistique quantique, il faut connaître les *fréquences propres* des vibrations normales, ce qui n'était pas nécessaire en statistique classique, vu que dans ce dernier cas l'énergie moyenne ne dépend que du *nombre* de vibrations normales, i.e. du nombre de degrés de liberté.

Le calcul de toutes les fréquences propres d'un corps solide tridimensionnel est une tâche très ardue. La question de la capacité calorifique à basse température se trouve simplifiée par les circonstances suivantes. A basse température, du fait du caractère de la variation de la fonction de Planck avec la fréquence, représentée sur la figure 13, on ne doit tenir compte dans l'expression (39.4) de l'énergie moyenne que des termes correspondant aux vibrations normales de basses fréquences. Pour une vibration normale donnée on peut considérer les déplacements des particules comme une onde stationnaire de déplacement dans le corps.

Aux vibrations de basses fréquences correspondent des ondes dont les longueurs d'onde sont grandes devant le paramètre du réseau cristallin du corps. Cela signifie que ces vibrations élastiques sont des vibrations sonores (et ultrasonores), pour l'étude desquels on peut poser que le corps solide est continu ; on peut alors calculer les fréquences propres à l'aide de la théorie d'élasticité des solides continus. Pour se faire une idée du rapport qui existe entre les vibra-

*) De toute évidence la fonction $Z(\omega)$ déterminant le nombre de vibrations normales ayant une fréquence inférieure à ω, est une fonction en escalier discontinue qui s'accroît d'une unité chaque fois que ω passe par une valeur égale à la fréquence de l'une des vibrations normales et qui ne change pas entre deux fréquences normales consécutives. On peut cependant remplacer cette fonction par une fonction continue lissée et écrire (39.4) sous la forme (39.5), l'intégrale ayant sa signification usuelle.

tions d'un solide continu et celles d'un solide cristalin à structure discrète, considérons le modèle unidimensionnel du cristal. Pour ce modèle le problème peut être résolu exactement.

On notera qu'on traite le problème des vibrations propres d'un cristal par la méthode de la mécanique classique et non pas par celles de la mécanique quantique. Cela peut paraître inconséquent de mettre en œuvre la statistique quantique dans un cas où une partie du problème (détermination des vibrations propres du système) est traitée à l'aide de la mécanique classique. Or cela est parfaitement admissible, car les solutions quantique et classique de cette partie du problème sont exactement les mêmes. En effet, la résolution du problème se réduit à la transformation de la fonction de Hamilton, qui est une forme quadratique en coordonnées et en impulsions, de façon à la ramener à la forme normale. En théorie quantique, le problème consiste à ramener un opérateur quadratique (qui dérive de cette forme quadratique, en remplaçant toutes les impulsions p_k par $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}$) à la forme normale $\frac{1}{2}\sum\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial q_k^2}+\omega_k^2 q_k^2\right)$. Or, dans les deux cas, on utilise les mêmes changements de variables.

Avant d'exposer la solution du problème de la capacité calorifique par le procédé esquissé, consistant à remplacer le corps solide à structure discrète par un solide continu afin de trouver les fréquences des vibrations normales, il convient d'étudier un système unidimensionnel, notamment d'une chaîne de particules liées par des forces élastiques qui est, à certains points de vue, analogue à un corps solide. L'étude de ce modèle permet de préciser dans quelles conditions la mise en œuvre du solide continu est justifiée.

§ 40. Vibrations d'une chaîne unidimensionnelle de particules liées par des forces élastiques

Soit un ensemble de particules formant une chaîne unidimensionnelle où, à l'équilibre, chaque particule se trouve à la même distance a de ses voisins (la distance a est le paramètre de la chaîne). La force à laquelle se trouve soumise chaque particule a pour origine ses deux plus proches voisins seulement et dépend uniquement de leurs déplacements relatifs suivant la direction de la chaîne. On posera que cette force est proportionnelle à la différence de leurs déplacements (force quasi élastique). La force $F_{n,n-1}$ qu'exerce la $(n-1)$-ième particule sur la n-ième est donc égale à

$$F_{n,n-1} = -\varkappa(\xi_n - \xi_{n-1}), \tag{40.1}$$

où ξ_n est le déplacement de la n-ième particule par rapport à sa position d'équilibre et $\varkappa$ une constante. La force totale s'exerçant sur la n-ième particule est évidemment égale à $F_{n,n-1} + F_{n,n+1}$ et les équations du mouvement sont de la forme

$$m\ddot{\xi}_n = F_{n,n-1} - F_{n+1,n}, \tag{40.2}$$

ou

$$\ddot{\xi}_n + \frac{\varkappa}{m}(-\xi_{n-1} + 2\xi_n - \xi_{n+1}) = 0. \tag{40.3}$$

Considérons d'abord une chaîne s'étendant à l'infini dans les deux sens. On obtient pour cette chaîne un ensemble d'équations (40.3) où n parcourt toutes les valeurs entières de $-\infty$ à $+\infty$. Cherchons les vibrations normales de ce système sous la forme d'une onde progressive monochromatique

$$\xi_n = Ae^{i(\omega t - kna)} = Ae^{i(\omega t - \varphi n)}. \tag{40.4}$$

La quantité φ déterminant la différence de phase dans les vibrations des particules voisines est proportionnelle au nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$, à savoir

$$\varphi = ka = 2\pi a/\lambda. \tag{40.5}$$

On notera que φ varie à l'intérieur d'un intervalle d'une longueur égale à 2π, puisque la forme de l'onde (40.4) ne change pas lorsqu'on ajoute à φ un nombre entier multiple de 2π, vu que φ y figure sous forme de φn, n étant un nombre entier. On peut donc poser que φ est compris dans l'intervalle $-\pi \leqslant \varphi \leqslant \pi$. Aux valeurs de φ comprises dans cet intervalle correspondent des ondes se propageant dans les deux sens et ayant des longueurs d'onde variant de $\lambda = 2a$ jusqu'à $\lambda = \infty$. On tient compte ainsi de toutes les vibrations possibles des particules lorsqu'une onde parcourt la chaîne considérée.

En substituant (40.4) dans (40.3) on s'assure que le système d'équations (40.3) se trouve vérifié lorsque la fréquence est liée au nombre d'onde par la relation

$$\omega^2 = 4\frac{\varkappa}{m}\sin^2\frac{\varphi}{2}. \tag{40.6}$$

En calculant la racine carrée et ne gardant que sa valeur positive (puisqu'on peut poser que la fréquence est positive) on trouve

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\left|\sin\frac{\varphi}{2}\right|. \tag{40.7}$$

La vitesse de propagation de l'onde est égale à

$$c = \frac{\omega}{|k|} = \frac{\omega a}{|\varphi|} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\left|\frac{\sin(\varphi/2)}{\varphi/2}\right| \tag{40.8}$$

dépend du nombre d'onde $k = \varphi/a$, ce qui signifie qu'il y a dispersion. La vitesse de groupe de l'onde est égale à

$$u = \frac{d\omega}{dk} = a\frac{d\omega}{d\varphi} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\cos\frac{\varphi}{2}. \tag{40.9}$$

La figure 16 représente la dépendance de ω avec φ pour une chaîne de particules. Pour φ petits (grandes longueurs d'onde) ω est proportionnel à φ et les vitesses c et u sont constantes. Pour φ grand, i.e. pour des longueurs d'onde de l'ordre du paramètre a du réseau, la dispersion devient notable. Pour $\varphi = \pi$, donc pour une longueur

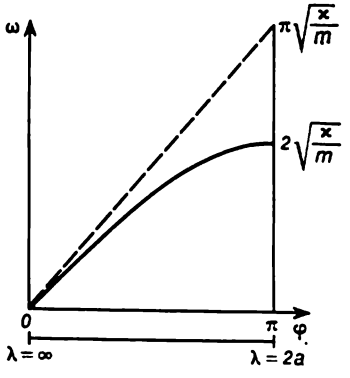


Fig. 16

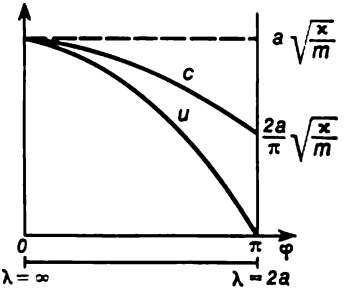


Fig. 17

d'onde égale à $2a$, la vitesse de groupe est égale à zéro, ce qui montre que pour des ondes de très petites longueurs les particules vibrent presque indépendamment les unes des autres.

On conçoit fort bien que la tangente à la courbe représentant la dépendance de ω avec φ (tangente passant par l'origine des coordonnées et représentée sur la figure 16 en pointillé) exprimerait la dépendance de ω avec φ si on avait assimilé les vibrations de notre chaîne à celles d'une tige continue. A ce même cas correspond la valeur initiale $c = a\sqrt{\varkappa/m}$ sur la courbe de la figure 17. En effet, la vitesse d'une onde élastique se propageant dans une tige continue est égale à $\sqrt{E/\rho}$, où E est le module d'Young et ρ la densité. Le module d'Young est égal au rapport de la force à la déformation relative déterminée par cette force; le module d'Young de notre chaîne de particules est de la forme

$$E = \frac{F_{n,\,n-1}}{\dfrac{\xi_n - \xi_{n-1}}{a}} = a\varkappa. \tag{40.10}$$

En remarquant encore que $\rho = m/a$ on trouve la vitesse à l'aide de la formule établie pour une tige continue

$$\sqrt{\frac{E}{\rho}} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}, \tag{40.11}$$

i.e. la valeur de c pour la chaîne lorsque $\varphi = 0$.

Ces résultats montrent que pour des ondes longues (en comparaison avec le paramètre a de la chaîne) la fréquence correspondant à une longueur d'onde donnée peut être évaluée à l'aide des formules établies pour les corps continus. Même pour les ondes les plus courtes ($\varphi = \pi$, $\lambda = 2a$) l'erreur commise sur la valeur de la fréquence calculée sur la base du modèle continu n'est pas très grande. On trouve pour ω la valeur $\pi\sqrt{\varkappa/m}$ au lieu de $2\sqrt{\varkappa/m}$, soit 1,5 fois plus grande.

On s'intéresse à un corps de volume limité et aux vibrations normales d'une chaîne de longueur limitée. Soit une chaîne formée de $N + 2$ particules, dont les particules extrêmes: la particule nulle et la $(N + 1)$-ième, sont fixes. A ce modèle correspond un corps solide serré entre des parois rigides. En conséquence, les conditions aux limites sont

$$\xi_0 = 0, \ \xi_{N+1} = 0. \tag{40.12}$$

On trouve une solution particulière à ce problème [i.e. aux équations différentielles (40.3) avec les conditions aux limites (40.12)] en choisissant une combinaison linéaire de deux ondes progressives se propageant en sens opposés, dont les expressions réelles sont

$$\xi_n = A\cos(\omega t - \varphi n + \gamma_1) + B\cos(\omega t + \varphi n + \gamma_2), \tag{40.13}$$

où A, B, γ_1, γ_2 sont des constantes arbitraires. Pour que la condition $\xi_0 = 0$ (pour t quelconque) soit vérifiée, on doit poser

$$A = -B, \ \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma,$$

de sorte que

$$\xi_n = A\,[\cos(\omega t - \varphi n + \gamma) - \cos(\omega t + \varphi n + \gamma)] = \\ = 2A\sin(\omega t + \gamma)\sin\varphi n.$$

La condition $\xi_{N+1} = 0$ implique que

$$\sin(N + 1)\varphi = 0$$

d'où

$$\varphi = \varphi_k = \frac{\pi k}{N+1}, \quad k = 1, 2, \ldots, N.$$

Par conséquent, la solution cherchée du problème est de la forme

$$\xi_n = \text{const}\cdot\sin(\omega t + \gamma)\sin\frac{\pi k n}{N+1}, \quad k = 1, 2, \ldots, N. \tag{40.14}$$

Chacune de ces solutions représente une vibration normale telle que toutes les particules vibrent avec la même fréquence

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\sin\frac{\varphi_k}{2}.$$

L'ensemble des N solutions obtenues définit justement les N vibrations normales possibles dans la chaîne considérée ayant N degrés de liberté. Les fréquences ω_k de ces vibrations normales sont comprises dans l'intervalle

$$0 < \omega_k \leqslant 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \sin \frac{\pi N}{2(N+1)} < 2\pi \sqrt{\frac{\varkappa}{m}}.$$

Chacune de ces vibrations est une onde stationnaire de longueur d'onde $\lambda = 2\pi a/\varphi_k = 2a\,(N+1)/k$, qui est déterminée à partir de la même condition que celle qui correspond aux vibrations d'une tige (ou d'une corde) continue, à savoir à la condition selon laquelle la longueur de la chaîne $(N+1)\,a$ doit contenir un nombre entier de demi-ondes.

Il a été déjà indiqué que la vitesse de propagation des ondes longues le long de la chaîne est très proche des vitesses de propagation des ondes dans une tige continue ayant la même densité et le même module d'Young. Par conséquent, dans ce cas, les fréquences des vibrations normales doivent être pratiquement les mêmes.

Il s'ensuit que dans le cas d'ondes longues, on peut faire appel au modèle de corps continu ; on peut utiliser ce modèle pour le calcul de la capacité calorifique à basse température où seules les ondes longues (de basses fréquences) possèdent une énergie notable. On arrive à la même conclusion en procédant à l'étude du cas général des vibrations d'un réseau cristallin tridimensionnel composé de particules identiques (corps solide monoatomique, par exemple éléments chimiques solides).

§ 41. Théorie de la capacité calorifique des corps solides (suite)

On a vu au § 39 que pour calculer l'énergie moyenne d'un corps solide, il était nécessaire de connaître la fonction $Z(\omega)$, i.e. le nombre de vibrations propres contenues dans un intervalle donné de fréquences. D'après les résultats obtenus ci-dessus, pour étudier les vibrations d'un corps solide aux basses températures, on peut l'assimiler à un corps continu et raisonner de la façon suivante.

Il s'agit de trouver une solution au problème des vibrations propres d'un corps solide continu serré entre des parois rigides. Ce problème se ramène à la résolution des équations différentielles de la théorie de l'élasticité avec des conditions aux limites déterminées. Ce problème est analogue à celui des vibrations électromagnétiques à l'intérieur d'une boîte à parois spéculaires, que nous avons traité au § 20. On obtient ainsi les résultats suivants.

Dans un corps solide, on peut avoir affaire à des vibrations longitudinales et à des vibrations transversales. Chacune de ces vibrations normales se présente soit sous forme d'une onde stationnaire avec des vibrations longitudinales, soit sous forme d'une onde

stationnaire avec des vibrations transversales d'une direction déterminée. Les fréquences de ces vibrations sont données par des formules analogues à celles des fréquences des vibrations électromagnétiques (cf. § 20). Le nombre de vibrations transversales dont les fréquences sont comprises dans l'intervalle $(\omega, \omega + d\omega)$ s'exprime par une formule dont la forme est semblable à celle de (20.17); ce nombre est égal à

$$2\,\frac{V\omega^2\,d\omega}{2\pi^2 c_t^3}.$$

Ici c_t est la vitesse des ondes élastiques transversales se propageant dans le cristal et V le volume du cristal. En effet, un peut avoir deux vibrations normales indépendantes d'une fréquence donnée, se distinguant l'une de l'autre par la polarisation, le nombre des différentes fréquences propres de chacune de ces vibrations étant égal à $V\omega^2 d\omega/2\pi^2 c_t^3$. En outre, on peut avoir encore des vibrations longitudinales dont le nombre est égal à $V\omega^2 d\omega/2\pi^2 c_l^3$, c_l étant la vitesse des ondes élastiques longitudinales.

Par conséquent, le nombre total de vibrations normales de fréquences comprises entre ω et $\omega + d\omega$ est égal à

$$dZ(\omega) = \frac{V\omega^2\,d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) = \frac{3V\omega^2\,d\omega}{2\pi^2 c^3}, \tag{41.1}$$

où c est la «vitesse moyenne» définie par la relation

$$\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}. \tag{41.2}$$

Nous avons négligé jusqu'ici l'anisotropie des propriétés élastiques du cristal qui se manifeste même pour les cristaux du système cubique. On a utilisé ci-dessus les équations établies pour le corps solide isotrope dont les propriétés élastiques sont caractérisées par deux constantes élastiques (par exemple, par le module d'Young et le coefficient de Poisson, ou par les valeurs des vitesses c_t et c_l).

Selon (39.5), l'énergie moyenne du cristal est égale à

$$\overline{E} = E_0 + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega\,dZ(\omega)}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1} = E_0 + \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c^3}\int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3\,d\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1}; \tag{41.3}$$

en posant $x = \hbar\omega/\Theta$ on obtient

$$\overline{E} = E_0 + \frac{3V\Theta^4}{2\pi^2 c^3 \hbar^3}\int_0^{\hbar\omega_{\max}/\Theta} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}. \tag{41.4}$$

A basse température et aux fréquences élevées, l'expression figurant sous le signe d'intégration étant très petite, il est inutile de définir

exactement la limite supérieure ω_{max}. On peut poser $\omega_{max} = \infty$. On obtient alors

$$\bar{E} = E_0 + \frac{3V\Theta^4}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}. \tag{41.5}$$

L'intégrale figurant dans le second membre est évidemment une constante, à savoir *):

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \tag{41.6}$$

Si on introduit encore $\Theta = kT$, on trouve

$$\bar{E} = E_0 + dT^4, \tag{41.7}$$

où

$$d = \frac{\pi^2 V k^4}{10 c^3 \hbar^3}. \tag{41.8}$$

De là on trouve pour la capacité calorifique

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 4dT^3. \tag{41.9}$$

C'est la *loi des cubes* établie par Debye. Lorsque la température tend vers zéro, la capacité calorifique tend aussi vers zéro. Ce dernier résultat est conforme à l'expérience et fut exprimé (avant que la théorie fut élaborée) par le principe empirique de Nernst. La loi des cubes pour la capacité calorifique se trouve confirmée par les résultats expérimentaux obtenus aux basses températures [27].

*) Le calcul de l'intégrale se fait comme suit:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx},$$

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^\infty x^3 e^{-(n+1)x}\,dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} \int_0^\infty y^3 e^{-y}\,dy.$$

Or

$$\int_0^\infty y^3 e^{-y}\,dy = 3! = 6, \quad \text{et} \quad \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{1}{3!}\,\frac{\pi^4}{15},$$

et par suite

$$\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{\pi^4}{15}.$$

[Voir, par exemple, *Partielle Differentialgleichungen der Physik*, Bd. VI, Leipzig, 1948.]

Aux hautes températures, l'énergie moyenne est donnée par l'expression classique. Pour s'en assurer, il suffit d'examiner (39.4) où pour Θ grand, chaque terme de la somme est égal à Θ, ce qui a pour résultat $E = 3N\Theta = 3NkT$. Dans ce domaine de validité de la statistique classique, la formule (41.3), où $Z(\omega)$ est encore donné par (41.1) (i.e. sur la base du modèle du solide continu) reste valable. En effet, quoique les vibrations de haute fréquence qu'on ne peut calculer sur la base du modèle continu commencent à intervenir, on sait que la statistique classique ne tient pour essentiel que le calcul en nombre de vibrations normales; or ce nombre est correctement défini par la relation $Z(\omega_{max}) = 3N$, qui définit ω_{max}. Comme la formule (41.3) est vérifiée pour les deux cas extrêmes (très basses et très hautes températures), on peut l'appliquer à la région intermédiaire en considérant qu'il s'agit d'une interpolation.

En remarquant qu'en vertu de (41.6)

$$Z(\omega_{max}) = \int_0^{\omega_{max}} dZ(\omega) = \frac{V\omega_{max}^3}{2\pi^2 c^3} = 3N, \tag{41.10}$$

on obtient

$$\omega_{max} = c\left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = \frac{2\pi c}{a}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}, \tag{41.11}$$

où a est la constante du réseau, de sorte que $V = Na^3$. La longueur d'onde de l'onde élastique correspondant à cette fréquence maximale est

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi c}{\omega_{max}} = a\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \approx 1{,}5a.$$

On doit naturellement tenir compte de ce que ce calcul ne peut donner qu'un ordre de grandeur de ω_{max} et λ_{min}, puisque pour des ondes aussi courtes l'expression de $Z(\omega)$ déduite du modèle continu du corps solide ne peut être précise.

Introduisons la notation

$$T_c = \frac{\hbar\omega_{max}}{k} = \frac{2\pi c\hbar}{ka}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \tag{41.12}$$

(T_c est appelé *température caractéristique*). On peut alors récrire (41.4) sous la forme

$$\overline{E} = E_0 + 9NkT\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{T_c/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} =$$

$$= E_0 + 3RT\cdot 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{T_c/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}. \tag{41.13}$$

On voit que l'énergie moyenne dépend du rapport T/T_c. Lorsque T est grand par rapport à la température caractéristique T_c, autrement dit, lorsque pour toutes les vibrations propres, y compris les vibrations des plus hautes fréquences, la quantité

$$\frac{\hbar\omega}{kT} < \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{T_c}{T}$$

est petite, l'énergie moyenne des vibrations est égale au résultat classique kT. Dans ces conditions, la quantité $3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int\limits_0^{T_c/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ est peu différente de l'unité et la capacité calorifique prend sa valeur classique $3R$. Dans cette région, la loi de Dulong et Petit est valable.

Dans le cas contraire où la température T est beaucoup plus petite que la température caractéristique T_c, on peut remplacer la limite supérieure de l'intégrale (41.4) par l'infini, ce qui conduit à l'expression (41.5) qui s'applique aux basses températures, et à la loi en T^3 pour la capacité calorifique. Par conséquent, plus la température caractéristique T_c est basse, plus le domaine de validité de la loi de Dulong et Petit est étendu. Par contre, pour les corps où la vitesse des ondes élastiques est grande et dont le paramètre de réseau a est petit, la valeur de $\omega_{\max}$, et donc celle de T_c, sont grandes, et la loi de Dulong et Petit cesse de s'appliquer dès la température ordinaire (diamant).

La formule de l'énergie de Debye est confirmée par l'expérience. En différentiant (41.13) on obtient la capacité calorifique

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3R\left\{12\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int\limits_0^{T_c/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} - \frac{3T_c/T}{e^{T_c/T-1}}\right\}. \qquad (41.14)$$

On évalue l'intégrale figurant dans cette formule de façon approchée. Dans le tableau 4.1 on indique les valeurs de T_c calculées d'après

Tableau 4.1

Substance	T_c, K (valeurs expérimentales)	T_c, K (d'après (41.12))	Substance	T_c, K (valeurs expérimentales)	T_c, K (d'après (41.12))
Al	398	402	Pb	88	73
Cu	315	332	C (diamant)	1860	—
Ag	215	214			

la formule (41.12) et à partir des données expérimentales de la capacité calorifique.

La figure 18 représente la courbe de variation de C_v en fonction du rapport T/T_c. La courbe en trait plein est calculée d'après Debye [équation (41.14)], les points représentatifs sont les données expérimentales pour Pb, KCl et C (diamant).

En assimilant les mouvements thermiques dans les corps solides à un ensemble d'ondes élastiques, on arrive non seulement à résoudre le problème de la capacité calorifique des corps solides, mais

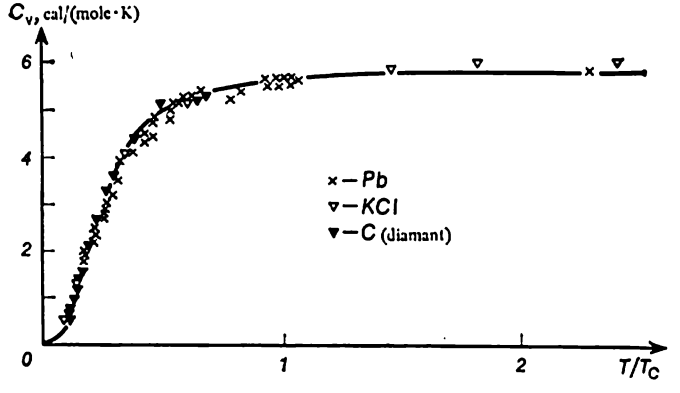


Fig. 18

à traiter aussi de nombreuses autres questions de la théorie du solide. Par exemple, cette conception aide à comprendre certains phénomènes optiques dans les corps solides.

Les fluctuations de la densité des corps solides peuvent être considérées comme des zones de condensation résultant d'interférences des ondes élastiques du mouvement thermique. En se fondant sur cette conception, on arrive à calculer le carré moyen des fluctuations de la densité, ainsi que l'intensité de la lumière diffusée. On trouve ainsi des résultats conformes aux résultats des calculs fondés sur les méthodes du § 32 et aux résultats expérimentaux. On peut déterminer aussi le taux de dépolarisation de la lumière diffusée et les résultats que l'on obtient ainsi sont conformes aux données de l'expérience.

On peut ainsi tirer des conclusions relatives à la composition spectrale de la lumière diffusée lorsque le cristal est éclairé avec une lumière monochromatique.

On peut considérer la diffusion comme une diffraction de la lumière par des inhomogénéités « thermiques » dont il a été question ci-dessus. La solution de ce problème d'optique conduit à conclure que le long d'une direction donnée faisant un angle ϑ avec le rayon incident la diffraction est provoquée par des ondes élastiques satis-

faisant à la *condition de Bragg*. Suivant une direction donnée, la lumière n'est diffusée que par les ondes élastiques du mouvement thermique pour lesquelles la direction de diffusion coïncide avec la direction de réflexion régulière par le plan de l'onde élastique, la longueur d'onde Λ de l'onde élastique vérifiant la condition

$$2\Lambda \sin \frac{\vartheta}{2} = \lambda, \tag{41.15}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente.

L'amplitude de cette onde élastique diffusante varie avec le temps proportionnellement à $\cos(\omega t + \alpha)$, où $\omega = 2\pi c_l/\Lambda$ (c_l est la vitesse de l'onde élastique, i.e. la vitesse du son). L'amplitude de l'onde lumineuse diffusée est proportionnelle à l'amplitude de l'onde élastique diffusante et donc proportionnelle à $\cos(\omega t + \alpha)$. Si $\nu = 2\pi V/\lambda$ (V est la vitesse de la lumière dans le corps considéré) est la fréquence de l'onde lumineuse incidente, le champ de la lumière diffusée est proportionnel à

$$\cos(\omega t + \alpha) \cos \nu t = \frac{1}{2} \cos[(\nu + \omega) t + \alpha] + \frac{1}{2} \cos[(\nu - \omega) t + \alpha].$$

Il s'ensuit que la lumière diffusée comporte les fréquences $\nu \pm \omega$. En remarquant qu'en vertu de (41.15)

$$\omega = \frac{2\pi c_l}{\Lambda} = \frac{2\pi c_l}{\lambda} 2 \sin \frac{\vartheta}{2} = \nu \frac{c_l}{V} 2 \sin \frac{\vartheta}{2},$$

on arrive à la conclusion que la lumière diffusée sous un angle ϑ comporte deux fréquences:

$$\nu \left(1 \pm 2 \frac{c_l}{V} \sin \frac{\vartheta}{2}\right).$$

La variation de fréquence qui résulte de la diffusion moléculaire est très petite; par exemple pour le quartz, la variation de fréquence est égale à 1 : 200 000 de sa valeur. Néanmoins, on réussit à déceler ce phénomène dans l'expérience, ce qui permet de confirmer les résultats théoriques [28].

§ 42. Cristaux ayant une maille élémentaire de structure compliquée

Les conclusions exposées dans ce qui précède n'ont pu être établies que parce qu'on a pu déterminer les vibrations propres du réseau cristallin ayant une grande longueur d'onde et des fréquences basses, en utilisant le modèle du corps continu et en appliquant la théorie de l'élasticité. On a vu qu'il en était bien ainsi dans le cas d'une chaîne unidimensionnelle, quoique uniquement pour des corps solides *monoatomiques* dont la maille élémentaire ne comporte qu'un seul atome (c'est le cas du réseau cristallin du cuivre par exemple).

La chaîne unidimensionnelle formée de particules *identiques* ne peut servir de modèle que pour des corps monoatomiques où on ne rencontre qu'une seule particule par période.

Si on envisage des cristaux dont la maille élémentaire contient plusieurs particules *différentes* (c'est le cas de NaCl, $CaCO_3$, etc.), selon Born *) les vibrations du réseau cristallin discret se distinguent essentiellement à certains points de vue des vibrations du corps continu.

Pour élucider cette question, considérons à nouveau un modèle unidimensionnel — une chaîne de particules liées par des forces élastiques et ayant alternativement les masses m et M ($M > m$).

Soient ξ et η les déplacements longitudinaux des particules M et m. Les équations du mouvement sont analogues à (40.3) et sont de la forme

$$\begin{aligned} M\ddot{\xi}_n + \varkappa\,(2\xi_n - \eta_n - \eta_{n-1}) &= 0, \\ m\ddot{\eta}_n + \varkappa\,(2\eta_n - \xi_n - \xi_{n-1}) &= 0. \end{aligned} \tag{42.1}$$

Cherchons des solutions représentant une onde monochromatique progressive:

$$\xi_n = Ae^{i(\omega t - \varphi n)}, \quad \eta_n = Be^{i(\omega t - \varphi n)}, \tag{42.2}$$

où $\varphi = ka = 2\pi a/\lambda$ (où a est la distance entre deux particules identiques successives), λ est la longueur d'onde. En outre

$$-\pi < \varphi \leqslant \pi. \tag{42.3}$$

En substituant (42.2) dans les équations du mouvement (42.1), on obtient

$$\begin{aligned} (2\varkappa - M\omega^2)\,A - \varkappa\,(1 + e^{i\varphi})\,B &= 0, \\ -\varkappa\,(1 + e^{-i\varphi})\,A + (2\varkappa - m\omega^2)\,B &= 0; \end{aligned} \tag{42.4}$$

en éliminant A et B, on trouve

$$mM\omega^4 - 2\varkappa\,(m + M)\,\omega^2 + 2\varkappa^2\,(1 - \cos\varphi) = 0,$$

d'où

$$\omega^2 = \frac{\varkappa}{mM}\{M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2mM\cos\varphi}\}. \tag{42.5}$$

A chaque valeur du nombre d'onde correspondent deux fréquences ω_1 et ω_2 [puisque la racine dans (42.5) a deux signes] au lieu d'une (fig. 19). La fréquence ω_1 qui correspond au signe moins devant le radical dans (42.5) tend vers zéro à mesure que croît la longueur d'onde. A cette fréquence ω_1 correspondent des vibrations telles qu'avec φ petits (grands λ) les masses M et m vibrent *en phase*. En

*) Voir, par exemple, Born M., Göppert-Mayer M., *Handbuch der Physik*, t. 24, p. 708, 1939.

effet, en posant dans (42.4) $\varphi = 0$ et $\omega = 0$, on trouve $A = B$, $\xi_n = \eta_n$. Les vibrations correspondant à la branche des fréquences ω_1 sont parfaitement analogues aux vibrations d'une chaîne formée d'atomes de masses identiques. Aux grandes longueurs d'onde λ on peut les remplacer par les vibrations d'une tige continue. C'est la branche des fréquences dite de Debye.

La fréquence ω_2 qui correspond au signe plus devant le radical de (42.5) ne s'annule pas aux très grandes longueurs d'onde. Selon (42.4), on trouve pour ce type de vibrations que pour $\varphi = 0$ ($\lambda = \infty$) les masses M et m vibrent *en opposition de phase*, $MA = -mB$. Ce sont les vibrations relatives des particules dans la maille élémentaire qui constituent la « branche de Born» des fréquences propres du réseau cristallin.

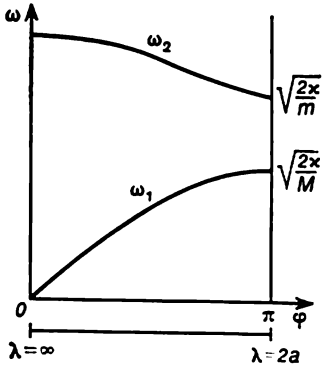


Fig. 19

Born étudia de la même façon les vibrations propres d'un réseau cristallin *spatial*.

Si la maille élémentaire d'un cristal contient s particules, on obtient le résultat suivant. Dans le cas général, on obtient $3s$ vibrations propres correspondant à une longueur d'onde déterminée. Par raison de symétrie, certaines de ces vibrations peuvent coïncider. Parmi ces vibrations propres, trois contribuent à la « branche de Debye »; leurs fréquences propres tendent vers zéro proportionnellement au nombre d'onde lorsque celui-ci tend vers zéro. Ce sont les fréquences d'une vibration acoustique longitudinale et de deux vibrations acoustiques transversales correspondant à une longueur d'onde donnée. En négligeant l'anisotropie cristalline, les fréquences des deux vibrations transversales sont les mêmes. Les $3s - 3$ fréquences restantes forment $3s - 3$ branches vibratoires de Born. Il s'agit de fréquences élevées qui ne s'annulent pas lorsque la longueur d'onde tend vers l'infini. A ces fréquences correspondent des vibrations provoquant un déplacement relatif important des particules d'une sorte par rapport aux particules des autres sortes de la maille élémentaire.

L'existence d'une branche des fréquences de Born permet d'expliquer plusieurs phénomènes se manifestant dans les cristaux. De par leur ordre de grandeur, ce sont des fréquences de la région infrarouge des vibrations lumineuses, i.e. 10^{12} à 10^{13} vibrations par seconde. Ces vibrations peuvent être liées à une variation du moment électrique de la maille élémentaire, par exemple pour les cristaux de NaCl lorsque les ions de signes opposés de Na et Cl subissent un

déplacement relatif. Dans ces cas, aux fréquences de ces vibrations correspondent des bandes d'*absorption* et de *dispersion anomales* dans le spectre optique du cristal. Ces fréquences propres de la gamme infrarouge du spectre portent le nom de *Rest-strahlen*.

Les vibrations de Born des mouvements thermiques, ainsi que celles de Debye, déterminent en général les variations des propriétés optiques des cristaux et provoquent la diffusion moléculaire de la lumière. Exactement comme dans le cas examiné dans ce qui précède, la diffusion par les ondes thermiques de Debye donne lieu à une variation de fréquence. On voit apparaître dans le spectre de la lumière diffusée les fréquences $\nu \pm \omega$, où ν est la fréquence de la lumière incidente et ω la fréquence de l'onde des vibrations de Born qui assure la diffusion de la lumière dans la direction considérée. La longueur d'onde λ de cette onde élastique est donnée par (41.15). Comme pour les vibrations de Born la fréquence dépend très faiblement de la longueur d'onde, la variation de fréquence de la lumière incidente que l'on observe dans la lumière diffusée est la même suivant toutes les directions. D'autre part, puisque pour les vibrations de Born ω est très grand devant la fréquence des vibrations de Debye de même longueur d'onde, la variation de fréquence de la lumière incidente est assez importante pour pouvoir être décelée par les appareils spectraux ordinaires. C'est l'*effet Raman* ou *diffusion combinatoire* de la lumière pour les cristaux [29].

On doit apporter quelques corrections à la théorie de la capacité calorifique. Si le cristal est formé de mailles élémentaires (comportant chacune s particules), il possède $3sN$ degrés de liberté et $3sN$ vibrations propres dont $3N$ appartiennent à la branche de Debye et les autres à la branche de Born. On doit tenir compte de toutes les vibrations propres dans l'expression de l'énergie, ce qui apporte certains changements dans les formules (41.5) et (41.14). Notons que ces changements n'importent que pour la gamme des températures intermédiaires. Aux basses températures la loi des cubes de Debye (41.9) reste valable, et aux hautes températures c'est l'expression classique de la capacité calorifique qui continue à s'appliquer [27].

Il importe de noter que dans la théorie de la capacité calorifique des corps solides qui vient d'être exposée les atomes (ou les ions) constituant le réseau cristallin sont partout assimilés à des points. Par conséquent, il n'a pas été tenu compte de l'énergie d'excitation des atomes et de la capacité calorifique correspondante.

Dans les cas où les atomes peuvent exciter des transitions donnant lieu à de petites variations d'énergie, la capacité calorifique correspondant à ces transitions peut jouer un rôle très important. C'est ce que l'on observe avec les cristaux de sulfate de gadolinium à la température de 2 K environ à laquelle sa capacité calorifique s'accroît de plusieurs centaines de fois.

En outre, cette théorie suppose que les atomes n'échangent pas leurs positions et que la structure du cristal ne change pas avec la température. Dans un grand nombre de cas, par exemple dans celui des solutions solides (laiton), à l'approche de certaines températures on observe de brusques accroissements de l'ordre de 1 cal/K de la capacité calorifique. Ces effets liés à des transitions de phase du second ordre ne se laissent expliquer que si on tient compte de l'éventualité d'échanges des positions occupées dans le réseau par des atomes d'espèces différentes donnant lieu à d'éventuels changements de la symétrie et de l'énergie du réseau cristallin *).

§ 43. Le rayonnement d'équilibre et la formule de Planck

L'application de la théorie quantique au rayonnement, autrement dit au champ électromagnétique, se fonde sur les conceptions suivantes. On admet que le rayonnement est régi, au même titre que tout autre système physique, par des lois que l'on peut mettre sous la forme des équations de Hamilton. La particularité du rayonnement réside en ce que c'est un système ayant un nombre *infini* de degrés de liberté. Il a été cependant démontré plus haut (cf. §§ 20 et 21) qu'en introduisant des coordonnées normales, on peut appliquer à ce système les méthodes ordinaires de la mécanique et de la statistique en procédant en général comme dans le cas de systèmes ayant un nombre fini de degrés de liberté. Lorsqu'on applique la théorie quantique, on assimile le rayonnement à un champ quantifié, autrement dit on lui applique les lois de la mécanique quantique. Chaque vibration propre du rayonnement contenu dans une boîte à parois spéculaires peut être assimilée à un oscillateur. Selon la théorie quantique, l'énergie de l'oscillateur peut prendre les valeurs

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{2} + n\hbar\omega, \tag{43.1}$$

où ω est la fréquence propre de la vibration normale considérée. Dans le cas du rayonnement, on doit rejeter l'énergie au point zéro, ce qui revient à admettre que les niveaux énergétiques de l'oscillateur sont égaux à $n\hbar\omega$ et non pas à $\hbar\omega/2 + n\hbar\omega$ (avec $n = 0, 1, 2, \ldots$). Si on ne rejette pas cette énergie au point zéro des vibrations propres, l'énergie au point zéro totale de tout le rayonnement ayant un nombre infini de degrés de liberté serait infinie.

Une telle expression modifiée des niveaux d'énergie des vibrations propres du champ de rayonnement témoigne de ce que l'opérateur de Hamilton est dans ce cas différent de celui qu'on utilise pour un oscillateur ordinaire. On démontre en effet qu'on peut modifier

*) La théorie générale est exposée in Landau L. D. et Lifchitz E. M., *Physique statistique*, Moscou, Mir, 1984, ch. XIV (Physique théorique, t. V).

l'opérateur de Hamilton de façon que la condition ci-dessus soit satisfaite et que cet opérateur est tel qu'en remplaçant l'opérateur impulsion par un nombre, on retrouve la fonction de Hamilton classique $\frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$ de l'oscillateur.

Ayant rejeté $\hbar\omega/2$, on trouve que l'énergie moyenne d'une vibration normale à la température T est égale à

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{43.2}$$

L'énergie moyenne d'un rayonnement dont les fréquences sont comprises dans l'intervalle $(\omega, \omega + d\omega)$ est égale à

$$E_\omega d\omega = \bar{\varepsilon}\, dZ(\omega), \tag{43.3}$$

où $dZ(\omega)$ est le nombre de vibrations normales ayant des fréquences appartenant à cet intervalle. En substituant dans (43.3) l'expression (43.2) de $\bar{\varepsilon}$ et l'expression de $dZ(\omega)$ (§ 20), on obtient

$$E_\omega\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3\, d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{43.4}$$

Cette *formule de Planck* est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Aux basses fréquences et aux températures élevées $\bar{\varepsilon}$ tend vers kT et on obtient, comme cas limite, la *formule de Rayleigh-Jeans*:

$$E_\omega\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\, \omega^2 kT\, d\omega. \tag{43.5}$$

Aux basses températures on peut rejeter l'unité devant le terme exponentiel figurant au dénominateur de (43.4). On obtient alors la *formule de Wien* qui est approximativement en accord avec l'expérience à basse température:

$$E_\omega\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\, \hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/kT}\, d\omega. \tag{43.6}$$

En intégrant (43.3) sur toutes les fréquences [on utilise pour cela (41.6)], on trouve pour la densité d'énergie totale la *loi de Stefan-Boltzmann*:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V}\int_0^\infty E_\omega\, d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3\, d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = aT^4,$$

où

$$a = \frac{k^4\pi^2}{15\hbar^3 c^3}.$$

CHAPITRE 5

APPLICATION DES PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA THÉORIE QUANTIQUE DE PLUSIEURS PARTICULES. LES STATISTIQUES DE BOSE-EINSTEIN ET DE FERMI

§ 44. Nature des difficultés qui déterminèrent l'élaboration des statistiques de Bose et de Fermi

La mise en œuvre de la théorie quantique a permis de lever les difficultés qui ont surgi dans la théorie classique de la capacité calorifique des corps cristallins et des gaz polyatomiques. Toutefois, pour résoudre différentes questions et éliminer les difficultés qui surgissent, il faut pouvoir appliquer plus pleinement que nous ne l'avons fait au ch. 4 les principes de la théorie quantique des ensembles de particules. Au chapitre 4, on n'a mis à profit, en fait, que le caractère *discret* des valeurs possibles de l'énergie du système.

Parmi les difficultés auxquelles s'était heurté la théorie, on n'en signalera que deux qui sont apparues il y a longtemps. La première difficulté apparut simultanément avec la conception du quantum de lumière, i.e. du photon. La situation était la suivante. Si on assimile le rayonnement à un gaz de photons et si on lui applique les principes généraux de la statistique, on n'obtient pas la formule de Planck de la densité spectrale du rayonnement d'équilibre. On le démontre, *grosso modo*, de la façon suivante. Ecrivons l'expression établie par Boltzmann pour le nombre moyen de particules ayant des impulsions comprises dans l'intervalle $(p, p + dp)$ sous la forme suivante :

$$d\bar{n} = \text{const} \cdot e^{-\varepsilon/\Theta} p^2 dp. \tag{44.1}$$

Pour les photons, l'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$ et l'impulsion $p = \hbar\omega/c$, de sorte que

$$\varepsilon = pc. \tag{44.2}$$

En portant ces valeurs dans (44.1) on trouve le nombre moyen de photons dans l'intervalle de fréquences $(\omega, \omega + d\omega)$:

$$d\bar{n} = \text{const} \cdot e^{-\hbar\omega/\Theta} \omega^2 d\omega.$$

L'énergie du rayonnement d'équilibre à la température $T = \Theta/k$ correspondant à cet intervalle de fréquences est évidemment égale à

$$E_\omega d\omega = \hbar\omega\, d\bar{n} = \text{const} \cdot e^{-\hbar\omega/\Theta} \omega^3 d\omega.$$

Au lieu d'obtenir la formule de Planck, on obtient donc la *formule de Wien* qui est son cas limite lorsque $\hbar\omega \gg \Theta$ et qui ne s'accorde avec l'expérience que dans cette gamme de fréquences et de températures. Avant que Bose n'élabora sa statistique, on tenta vainement de lever cette difficulté à l'aide des différentes hypothèses artificielles.

Une autre difficulté émerge à propos de la théorie de la conductibilité électrique des métaux et concerne leur capacité calorifique. On sait que la conductibilité électrique des métaux est due à la présence d'électrons dans les métaux ; en première approximation, on peut admettre que ces électrons sont libres et que leurs interactions avec le réseau se réduisent à des chocs. Partant de ces conceptions, on a réussi à élaborer la théorie de la conductibilité des métaux et à établir la *loi de Wiedemann-Franz* sur la proportionnalité des coefficients de conductibilité électrique et thermique des métaux. Mais dans le cadre de la statistique classique, cette théorie conduit à des valeurs erronées des capacités calorifiques. En effet, selon la loi de l'équipartition, on doit attribuer à chaque électron du métal une énergie moyenne égale à $(3/2)\,kT$. Par conséquent, à l'énergie moyenne du réseau ionique égale à $3NkT$, on doit ajouter l'énergie des électrons libres. Il s'ensuit que l'énergie interne et la capacité calorifique d'un métal monovalent, où le nombre d'électrons libres est égal au nombre d'ions, doivent être 1.5 fois plus grandes que les valeurs correspondant au seul réseau. Or, cela implique que la loi de Dulong et Petit, qui ne tient compte que de l'énergie du réseau (cf. § 18) sans tenir compte de l'énergie des électrons, ne devrait pas être vérifiée même aux hautes températures où cette loi est pourtant valable.

Cette difficulté ne fut levée qu'en mettant en œuvre la statistique de Fermi.

§ 45. Principes de symétrie et d'antisymétrie (principe de Pauli) et leur énoncé en mécanique ondulatoire dans le cas simple de deux particules

On a indiqué ci-dessus que même après avoir mis à profit les principales propositions de la mécanique quantique, de nombreuses contradictions et de difficultés de principe subsistèrent. Ces difficultés ne furent levées qu'après que la théorie statistique fut corrigée pour tenir compte des conceptions liées, d'une part, au « principe de Pauli » et, d'autre part, au « principe de symétrie ». Après avoir apporté les modifications requises, on se rendit compte qu'il était nécessaire de modifier de manière adéquate les propositions fondamentales de la statistique quantique. Dans le premier cas, qui se manifeste, par exemple, pour les électrons, on arrive ainsi à la *statistique de Fermi* et dans d'autres cas, notamment celui des photons, à la *statistique de Bose-Einstein*.

Initialement, Pauli fut amené à introduire le principe qui porte son nom à propos de la structure du système périodique des éléments et l'énoncé initial concernait les *électrons dans l'atome*. Si on caractérise l'état d'un électron par des nombres quantiques déterminant [dans la théorie de Bohr] son orbite et son spin, le principe de Pauli affirme que *chaque état de l'atome* (défini par quatre nombres quantiques) *ne peut contenir plus d'un électron.*

Les conclusions qu'on tira du principe de Pauli au sujet des spectres d'atomes et de molécules de structure compliquée étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ultérieurement, on généralisa le principe de Pauli et on l'appliqua à tous les systèmes d'électrons et de protons. Pour les autres particules, on a dû remplacer ce principe par la *condition de symétrie des fonctions d'onde*, qui en théorie de ces particules joue un rôle analogue à celui que joue le principe de Pauli pour les électrons.

Commençons par l'énoncé de ces principes et par une analyse de leur contenu dans le cadre des concepts de la *mécanique quantique*. On notera que ni le principe de Pauli, ni le principe de la symétrie des fonctions d'onde ne sont des conséquences des fondements de la mécanique quantique, i.e. de l'équation de Schrödinger et de l'interprétation probabiliste des fonctions d'onde ; on doit les introduire dans la mécanique quantique d'un grand nombre de particules identiques en qualité de nouveaux *principes supplémentaires*.

Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'un système composé de deux particules identiques en l'absence d'interactions mutuelles. L'état de ce système est décrit par la fonction d'onde

$$\Psi\,(x_1,\ y_1,\ z_1\,;\ x_2,\ y_2,\ z_2)$$

qui dépend des coordonnées x_1, y_1, z_1 de la première particule et des coordonnées x_2, y_2, z_2 de la deuxième particule (pour simplifier les développements ultérieurs, on omet le spin des particules). L'opérateur de Hamilton du système est $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. L'équation de Schrödinger pour les états stationnaires du système est de la forme

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\,\Psi = E\Psi, \tag{45.1}$$

où E est l'énergie du système de deux particules. L'opérateur

$$\hat{H}_1 = -\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) + U\,(x_1,\ y_1,\ z_1) \tag{45.2}$$

ne dépend que des coordonnées de la première particule et l'opérateur $\hat{H}_2$ que des coordonnées de la deuxième particule. Les deux opérateurs $\hat{H}_1$ et $\hat{H}_2$ ont la même forme (les particules étant identiques).

Pour résoudre cette équation on utilisera la méthode de la séparation des variables. Cherchons une solution de l'équation (45.1) sous la forme du produit de la fonction $\varphi(x_1, y_1, z_1) = \varphi(1)$ des coordonnées de la première particule et de la fonction $\chi(x_2, y_2, z_2) = \chi(2)$ des coordonnées de la deuxième particule (1 remplace x_1, y_1, z_1 et 2 remplace x_2, y_2, z_2):

$$\Psi = \varphi(1)\,\chi(2). \tag{45.3}$$

En substituant cette expression dans (45.1) on doit s'assurer qu'elle donne une solution de cette équation si φ et χ vérifient les équations

$$\hat{H}_1\varphi(1) = \varepsilon\varphi(1), \quad \hat{H}_2\chi(2) = (E - \varepsilon)\,\chi(2). \tag{45.4}$$

Comme les particules sont identiques, $\hat{H}_1$ dépend des coordonnées de la première particule exactement comme $\hat{H}_2$ dépend des coordonnées de la deuxième particule. La quantité ε est la valeur propre pour la première équation et la quantité $(E - \varepsilon)$ est la valeur propre pour la deuxième équation. Par conséquent, les fonctions $\varphi(1)$ et $\chi(2)$ sont des solutions d'une seule et même équation de Schrödinger écrite pour une seule particule, mais correspondant à des valeurs propres différentes, donc à des niveaux énergétiques différents.

Soient ε_α et ε_β deux valeurs propres de cette équation, i.e.

$$\hat{H}_1\psi(x, y, z) = \varepsilon\psi(x, y, z), \tag{45.5}$$

et soient $\psi_\alpha(x, y, z)$ et $\psi_\beta(x, y, z)$ les fonctions propres correspondantes. On obtient alors deux (et seulement deux) solutions de l'équation de Schrödinger (45.1) correspondant à l'énergie $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$ du système. On trouve la première solution Ψ' en posant dans (45.3)

$$\varphi(1) \equiv \psi_\alpha(x_1, y_1, z_1), \ \chi(2) \equiv \psi_\beta(x_2, y_2, z_2), \ \varepsilon = \varepsilon_\alpha, \ E - \varepsilon = \varepsilon_\beta;$$

elle est égale à

$$\Psi' = \psi_\alpha(x_1, y_1, z_1)\,\psi_\beta(x_2, y_2, z_2). \tag{45.6}$$

Pour trouver la deuxième solution Ψ'' on doit poser dans (45.3)

$$\varphi(1) = \psi_\beta(x_1, y_1, z_1), \ \chi(2) = \psi_\alpha(x_2, y_2, z_2), \ \varepsilon = \varepsilon_\beta, \ E - \varepsilon = \varepsilon_\alpha;$$

elle est égale à

$$\Psi'' = \psi_\beta(x_1, y_1, z_1)\,\psi_\alpha(x_2, y_2, z_2). \tag{45.7}$$

La première solution correspond à l'état du système où la première particule se trouve dans l'état ψ_α d'énergie ε_α et la seconde dans l'état ψ_β d'énergie ε_β. La deuxième solution décrit l'état du système où la première particule se trouve dans l'état ψ_β et la seconde dans l'état ψ_α. La quantité $|\Psi|^2 dV_1 dV_2$ représente dans les deux cas, conformément aux principes généraux de la mécanique ondulatoire,

la probabilité pour que la première particule se trouve dans le volume $dV_1 = dx_1dy_1dz_1$, et la seconde dans le volume $dV_2 = dx_2dy_2dz_2$.

Ainsi, pour un système formé de deux particules, nous avons le cas des valeurs propres « multiples » de l'énergie. A une valeur propre de l'énergie $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$ correspondent deux états distincts du système, i.e. deux fonctions d'onde différentes: Ψ' et Ψ''. Cette multiplicité des valeurs propres (« dégénérescence ») est toujours liée à une certaine symétrie du système. Dans le cas considéré, elles est liée à la *symétrie des particules* (qui sont *identiques*) qui se manifeste en ce que l'opérateur de Hamilton du système est symétrique (même dans le cas d'une interaction mutuelle des particules), autrement dit ne change pas si on permute les coordonnées des particules.

Comme l'équation de Schrödinger (45.1) est linéaire et homogène, elle aura ainsi pour solution, correspondant à une même énergie E du système, n'importe quelle combinaison linéaire Ψ des solutions Ψ' et Ψ'':

$$\Psi = c'\Psi' + c''\Psi'' = c'\psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) + c''\psi_\beta(1)\,\psi_\alpha(2). \qquad (45.8)$$

A chaque fonction de ce type doit correspondre un certain état du système.

La situation devient tout autre si on applique le principe de Pauli. Si les particules considérées sont des électrons (ou des protons, mais pas des photons), en vertu de ce principe ne peuvent se réaliser que des états du système dans lesquels on ne peut trouver deux particules occupant le même état. Cela signifie que les états possibles du système ne correspondent pas à toutes les solutions de l'équation de Schrödinger, mais seulement à celles qui vérifient le principe de Pauli.

Tant qu'il s'agit d'un système de deux particules, il est facile de faire un tel choix. Parmi les fonctions d'onde (45.8) de notre système, on trouve la fonction

$$\Psi_A = \psi_\alpha(1)\,\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1), \qquad (45.9)$$

qui est une fonction antisymétrique; elle change de signe lorsqu'on permute les coordonnées des deux particules et elle s'annule si les deux particules se trouvent dans un même état. C'est pour cette raison qu'en mécanique ondulatoire on formule le principe de Pauli de la façon suivante: on pose que parmi tous les états possibles, du point de vue de l'équation de Schrödinger, seuls les états représentés par des fonctions d'onde *antisymétriques* sont réalisables. Il en découle immédiatement la formulation initiale du principe de Pauli; l'impossibilité pour deux électrons de se trouver dans un même état s'exprime par le fait que s'il en était ainsi la fonction d'onde du système serait nulle.

On ne peut plus interpréter l'état « antisymétrique » d'un système de deux électrons, décrit par la fonction d'onde Ψ_A (45.9) et vérifiant

le principe de Pauli, en disant que dans cet état le premier électron se trouve dans l'état ψ_α et le second dans l'état ψ_β (ou inversement). On peut dire seulement que l'un des électrons se trouve dans l'état α et l'autre dans l'état β.

Notons à ce propos que la probabilité d'une position déterminée des électrons dans les volumes dV_1 et dV_2 est donnée par

$$|\Psi_A|^2 dV_1 dV_2. \tag{45.10}$$

On pourrait interpréter cette quantité de la façon suivante: c'est la probabilité pour qu'un des électrons (et non pas un électron déterminé, le premier par exemple) se trouve dans le volume dV_1 et l'autre dans le volume dV_2. Dans ces conditions, on doit évidemment normaliser la probabilité de la façon suivante:

$$\int_V dV_2 \int |\Psi_A|^2 dV_1 = 1. \tag{45.11}$$

L'intégrale intérieure doit alors être calculée pour $x_1 < x_2$, $y_1 < y_2$, $z_1 < z_2$, l'intégrale extérieure étant prise sur toutes les valeurs possibles de x_2, y_2, z_2, afin de tenir compte de tous les états possibles du système.

Il est toutefois plus commode d'interpréter (45.10) comme la probabilité pour que la première particule (électron) se trouve dans le volume dV_1 et la seconde dans le volume dV_2, à condition d'utiliser la normalisation

$$\int_V dV_2 \int_V |\Psi_A|^2 dV_1 = 1, \tag{45.12}$$

où on procède à l'intégration sur toutes les valeurs possibles des coordonnées des deux particules. Puisque $|\Psi_A|^2$ est une quantité symétrique, les espérances mathématiques pour toutes les particules symétriques en coordonnées (ce sont les seules quantités qui ont une signification) seront les mêmes, quelle que soit la définition de la probabilité que l'on adopte.

Il s'ensuit que la formulation quantomécanique du principe de Pauli implique qu'*on doit renoncer à discerner les particules*. On avait posé au départ que deux particules identiques (deux électrons par exemple) étaient *absolument indiscernables*. En conséquence, on avait posé que l'opérateur de Hamilton $\hat{H}$ du système était une fonction symétrique des coordonnées (et des spins) des particules. Si on permute les deux particules, on ne pourra pas déceler la conséquence de cette permutation. De ce point de vue, il est tout naturel qu'on renonce à individualiser les particules. On en conclut que c'est ce que doit faire toute théorie satisfaisante dont on pourra exiger alors qu'elle considère comme *un seul et même état* deux états qu'aucune expérience ne permet de discerner.

Parmi les fonctions (45.8) on trouve, outre la fonction antisymétrique (45.9), une fonction *symétrique*:

$$\Psi_S = \psi_\alpha (1) \psi_\beta (2) + \psi_\beta (1) \psi_\alpha (2), \tag{45.13}$$

qui ne change pas lorsqu'on permute les coordonnées des particules. Le fait d'admettre qu'un système ne peut occuper que des états décrits par des fonctions symétriques conduit ainsi à l'indiscernabilité des particules et à la statistique de Bose-Einstein qui s'applique notamment aux photons.

§ 46. Principe de Pauli et principe de symétrie en mécanique ondulatoire d'un système formé par un grand nombre de particules identiques

Il est facile de généraliser les considérations ci-dessus au cas d'un système composé de N particules. Supposons d'abord qu'on peut négliger les interactions mutuelles des particules et qu'on peut s'abstraire du spin des particules. L'opérateur de Hamilton du système est égal à

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \ldots + \hat{H}_N, \tag{46.1}$$

l'opérateur $\hat{H}_i$ agissant sur les coordonnées de la i-ème particule. Tous les opérateurs $\hat{H}_i$ sont identiques, mais agissent sur les fonctions des coordonnées de particules différentes. L'état du système est décrit par la fonction d'onde

$$\Psi (x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N) \equiv \Psi (1, 2, \ldots, N), \tag{46.2}$$

qui vérifie, pour l'état stationnaire du système, l'équation

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{46.3}$$

où E désigne l'énergie du système pour cet état.

En utilisant comme avant la méthode de la séparation des variables, on trouve une des solutions du problème sous la forme

$$\Psi = \psi_\alpha (1) \psi_\beta (2) \ldots \psi_\omega (N), \tag{46.4}$$

où $\psi_\alpha, \psi_\beta, \ldots, \psi_\omega$ sont les fonctions propres de l'équation de Schrödinger pour une seule particule, vérifiant l'équation

$$\hat{H}_i\psi = \varepsilon_i\psi \tag{46.5}$$

et correspondant aux valeurs propres $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \ldots, \varepsilon_\omega$, avec $\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta + \ldots + \varepsilon_\omega = E$. Les autres solutions de l'équation (46.3) correspondant à la même valeur de E s'obtiennent en permutant de toutes les façons possibles les coordonnées des particules dans (46.4) ;

on obtient ainsi

$$\Psi' = \psi_\alpha(2)\,\psi_\beta(1)\,\ldots\,\psi_\omega(N),$$
$$\Psi'' = \psi_\alpha(3)\,\psi_\beta(1)\,\ldots\,\psi_\omega(N), \text{ etc.}$$

Si tous les états ψ_α, ψ_β, . . ., ψ_ω sont différents, on trouvera $N!$ fonctions différentes, ce qui signifie que la valeur propre de E a alors une multiplicité égale à $N!$ Pour trouver la solution la plus générale, on doit former avec toutes ces fonctions propres une fonction linéaire et homogène (à coefficients arbitraires), i.e. une expression

$$\sum c_k \Psi^{(k)}. \tag{46.6}$$

En désignant par $P\Psi$ la fonction qui résulte de (46.4) à la suite d'une certaine permutation des coordonnées des particules, on peut écrire la solution générale (46.6) sous la forme

$$\sum_P c_P P\Psi, \tag{46.7}$$

où la somme est étendue à toutes les permutations possibles. La fonction Ψ elle-même fait partie de cette somme; pour la trouver, il suffit d'effectuer une « permutation identique » $P = 1$ (ce qui signifie que la fonction Ψ ne subit aucune modification). On doit également inclure cette permutation identique au nombre des permutations possibles.

Parmi les fonctions (46.7), on trouve deux fonctions: une fonction symétrique et une fonction antisymétrique. La fonction *symétrique* correspond au cas où tous les $c_P = 1$:

$$\Psi_S = \sum_P P\Psi, \tag{46.8}$$

ce qui signifie qu'elle ne change pas, quelles que soient les permutations des coordonnées des particules. A la suite des permutations, seuls les termes de la somme changent de place. La fonction *antisymétrique* Ψ_A correspond au choix $c_P = 1$ si la permutation P comporte un nombre pair de transpositions (permutations de deux particules) et $c_P = -1$ si P comporte un nombre impair de transpositions. Cette fonction est de la forme

$$\Psi_A = \sum_P (\pm P\Psi), \tag{46.9}$$

où on prend avec le signe plus tous les termes correspondant à P pair et avec le signe moins tous les termes correspondant à P impair. Lorsqu'on permute les coordonnées d'une paire quelconque de particules, la fonction Ψ_A ne fait que changer de signe, puisque alors tous les termes de la somme changent de signe, vu qu'à toutes les permutations vient s'ajouter une transposition.

Dans le cas où les interactions mutuelles des particules sont absentes et Ψ est de la forme (46.4), selon la définition du déterminant on peut évidemment écrire Ψ_A sous la forme suivante:

$$\Psi_A = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \dots & \psi_\omega(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\omega(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \dots & \psi_\omega(N) \end{vmatrix}. \tag{46.10}$$

Si on trouve parmi les états α, β, . . ., ω ne serait-ce que deux états identiques, $\Psi_A = 0$, puisque alors les termes de signes différents figurant dans (46.9) sont égaux deux à deux. On s'en rend compte en examinant (46.10) puisqu'on trouve alors dans le déterminant deux colonnes identiques. Par voie de conséquence, exiger que l'état d'un système d'électrons soit toujours décrit par des fonctions d'onde antisymétriques implique que soit vérifié le principe de Pauli selon lequel plusieurs électrons ne peuvent coexister dans un même état quantique. Ainsi, en mécanique quantique, le principe d'interdiction de Pauli signifie que ne sont admissibles que les fonctions d'onde *antisymétriques*.

Il a déjà été indiqué qu'un ensemble d'électrons est décrit par des fonctions antisymétriques et que le principe de Pauli s'applique à celles-ci. Parmi les particules élémentaires, les ensembles de protons, de neutrons et de neutrinos obéissent également au principe de Pauli. Par contre, l'état d'un ensemble de photons est décrit par des fonctions d'onde *symétriques*.

En partant de l'invariance des équations de la mécanique quantique, écrites pour les particules élémentaires, vis-à-vis des transformations de Lorentz, Pauli démontra que le caractère symétrique ou antisymétrique des fonctions d'onde des ensembles de particules élémentaires était lié au spin des particules élémentaires. Dans le cas de particules possédant une masse au repos non nulle, on doit entendre par spin le moment cinétique d'une particule au repos. Si la masse au repos est nulle (photons), on entend par spin de la particule le plus petit moment cinétique que peut présenter la particule considérée. [Le carré du vecteur spin est donné par l'expression $\hbar^2 s(s+1)$, où s est un nombre positif entier ou demi-entier caractéristique de chaque espèce des particules (on dit alors que la particule possède un spin *entier* ou *demi-entier*). Si la masse au repos de la particule est différente de zéro, pour un s donné, la projection du spin sur une direction donnée de z peut parcourir les valeurs s, $s-1$, . . ., $-s$, donc $2s+1$ valeurs en tout. La majorité des particules élémentaires — électrons, protons, neutrons, muons, neutrinos et leurs antiparticules, ainsi que tous les hyperons (Λ, Σ, Ξ), possèdent un spin égal à 1/2. Les mesons π et K ont un spin égal à 0.

Les photons ont un spin $s = 1$, s_z ne pouvant prendre que deux valeurs $s_z = \pm 1$.]

Pauli démontra *) que pour les particules *à spin demi-entier* les fonctions d'onde étaient *antisymétriques* et que pour les particules *à spin entier*, les fonctions d'ondes étaient *symétriques*.

Considérons maintenant un ensemble de particules dont chacune est formée de plusieurs particules élémentaires (par exemple l'hydrogène atomique ou un gaz composé de molécules) et supposons que ces particules sont *indivisibles*. L'état du système doit alors être décrit par des fonctions d'onde: *symétrique* par rapport aux coordonnées des particules complexes dans le cas où chaque particule est composée d'un nombre *pair* de particules élémentaires vérifiant le principe d'interdiction de Pauli, et *antisymétrique* par rapport aux coordonnées si chaque particule comporte un nombre *impair* de particules élémentaires. En effet, dans le premier cas, la permutation de deux particules équivaut à la permutation d'un nombre pair de particules élémentaires et, par suite, une fonction d'onde antisymétrique (par rapport à leurs coordonnées) ne doit pas être modifiée par la permutation de particules complexes, ce bui signifie qu'elle doit être symétrique par rapport aux coordonnées de ces particules complexes. Dans le second cas, la permutation des particules complexes équivaut à la permutation d'un nombre impair de particules élémentaires et doit donc donner lieu à un changement de signe de la fonction d'onde. Autrement dit, la fonction d'onde doit être une fonction antisymétrique des coordonnées des particules complexes. Pour la « statistique » des particules (i.e. pour le choix d'états symétriques ou antisymétriques), ce qui compte c'est la nature des particules, i.e. qu'elles soient élémentaires ou formées par un certain nombre de particules élémentaires. Si le système comporte ces deux sortes de particules, la fonction d'onde du système doit être symétrique par rapport à la permutation des coordonnées des particules de la première sorte et antisymétrique par rapport à la permutation des coordonnées des particules complexes.

Imposer que la fonction d'onde soit uniquement symétrique ou uniquement antisymétrique revient à renoncer à individualiser les particules. C'est cette absence d'individualisation qui distingue la statistique de Fermi des fonctions d'onde antisymétriques, qui apparaît en vertu du principe d'interdiction de Pauli, et la statistique de Bose-Einstein impliquant des fonctions d'onde symétriques de la statistique classique. En statistique classique on admettait que les états qui s'obtiennent en permutant les particules étaient *distincts*. Ainsi, si n_α particules se trouvent dans l'état ψ_α, n_β particules dans l'état ψ_β, etc., et n_ω particules dans l'état ψ_ω, de sorte que $n_\alpha + n_\beta + \ldots + n_\omega = N$, à ces valeurs correspondent

*) Voir Pauli W., Phys. Rev., 1940, 58, 716 à 722.

$\frac{N!}{n_\alpha! n_\beta! \ldots n_\omega!}$ états différents ne se distinguant les uns des autres que par la *permutation des particules*. Dans le cas des fonctions d'onde *symétriques*, à l'ensemble des nombres n_α, n_β, . . ., n_ω ne correspond qu'un *seul état* décrit par une fonction d'onde symétrique. Dans le cas des fonctions d'onde *antisymétriques*, lorsqu'on admet non seulement l'indiscernabilité des particules mais encore le principe d'interdiction de Pauli, à l'ensemble des nombres n_α, n_β, . . ., n_ω correspond un *seul* état lorsque tous les nombres n_α, n_β, . . ., n_ω sont égaux soit à zéro soit à l'unité, mais si un des nombres n_α, n_β, . . ., n_ω est plus grand que l'unité (i.e. deux ou plusieurs particules occupent le même état), à l'ensemble de ces nombres ne correspond *aucun* état.

Numérotons les états des différentes particules et dénotons par n_1, n_2, . . ., n_k les nombres de particules occupant ces états. L'ensemble des nombres n_1, n_2, . . ., n_k caractérise un certain état de tout le système formé de N particules. Il est évident que

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N.$$

Dénotons par $\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ le nombre d'états possibles du système correspondant aux nombres donnés n_1, n_2, n_3, . . . La quantité $\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ peut être appelée *multiplicité* de cet état du système en entendant par multiplicité (à la différence de l'utilisation précédente de ce terme) le nombre d'états du système compatibles avec le principe de symétrie ou d'antisymétrie et correspondant aux nombres n_1, n_2, n_3, . . . donnés. En l'absence de toute condition de symétrie (ou d'antisymétrie), donc dans le cas de la statistique classique (à ce seul point de vue), la quantité Ω représente le nombre total de ces états ; elle est égale à

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \ldots}. \tag{46.11}$$

En statistique de Bose-Einstein

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 1 \text{ pour tous les } n_1, n_2, n_3, \ldots \tag{46.12}$$

et en statistique de Fermi

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 1, \text{ si tous les } n_k \leqslant 1,$$

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 0, \text{ si ne serait-ce qu'un seul } n_k > 1. \tag{46.13}$$

Tout ce qui a été énoncé s'applique au cas où on tient compte des interactions mutuelles des particules. Quoiqu'on ne puisse plus représenter l'opérateur de Hamilton sous la forme (46.1), celui-ci

est encore symétrique par rapport aux coordonnées des particules. Il s'ensuit qu'en prenant une solution quelconque Ψ de l'équation de Schrödinger et en effectuant une permutation des coordonnées des particules, on retrouve une solution de la même équation. Par conséquent, les formules (46.7) à (46.9) restent en vigueur quoiqu'on ne puisse plus trouver les solutions particulières par la méthode de séparation des variables, de sorte que les formules (46.4) et (46.10) n'existent plus.

Jusqu'à présent il n'a été tenu aucun compte du spin de l'électron (et du moment magnétique qu'il détermine). Si on en tient compte, la formulation du principe de Pauli pour les électrons (et les particules à spin en général) reste la même. La fonction d'onde du système doit changer de signe à la suite de la permutation de *toutes les grandeurs* caractérisant deux électrons, donc à la suite de la permutation de leurs *coordonnées* et des variables déterminant leur *spin*. Dans ce cas, on doit donc caractériser l'état des particules par une fonction d'onde qui dépend non seulement des coordonnées, mais encore de la « variable de spin » pouvant prendre deux valeurs différentes. Mais si on détermine *incomplètement* l'état de l'électron, i.e. par des fonctions d'onde ne dépendant que des *coordonnées*, chaque état ainsi défini pourra être occupé par *deux* électrons dont les spins ont des orientations différentes.

Il a été déjà indiqué que la condition selon laquelle les fonctions doivent être symétriques ou antisymétriques ne découle nullement des équations de la mécanique quantique. Il importe donc de démontrer que cette condition n'est pas en contradiction avec la mécanique quantique, on doit démontrer que si le système se trouve, à un instant donné, dans un état décrit par une fonction symétrique (ou antisymétrique) et si ultérieurement l'état du système varie selon les lois de la mécanique quantique, cet état sera décrit à tout instant par une fonction symétrique (ou antisymétrique). On démontre cette assertion de la façon suivante.

La fonction d'onde du système obéit à l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \tag{46.14}$$

l'opérateur $\hat{H}$ étant symétrique par rapport aux coordonnées des particules; cet opérateur peut dépendre encore du temps dans le cas d'un système non isolé. Soit $\Psi(t)$ la solution de cette équation; posons que la valeur de cette solution, à l'instant $t = 0$ égale à $\Psi(0)$, est une fonction antisymétrique; en dénotant par T l'opération de permutation des coordonnées de deux particules quelconques (transposition), on aura

$$T\Psi(0) = -\Psi(0). \tag{46.15}$$

Considérons la fonction

$$\Phi(t) = T\Psi(t) + \Psi(t). \tag{46.16}$$

En vertu de (46.15) $\Phi(0) = 0$; d'autre part, comme la somme des deux solutions $\Psi(t)$ et $T\Psi(t)$ de l'équation de Schrödinger (46.14) égale à $\Phi(t)$ est également sa solution, il s'ensuit que $\Phi(t) = 0$. En effet, multiplions l'équation

$$\hat{H}\Phi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Phi}{\partial t}$$

par la fonction conjuguée Φ^* et l'équation conjuguée par Φ. En additionnant et en intégrant sur toutes les valeurs des coordonnées, on obtient

$$-\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t}\int \Phi^*\Phi\, d\tau = \int \{\Phi\hat{H}^*\Phi^* - \Phi^*\hat{H}\Phi\}\, d\tau,$$

où $d\tau = dx_1 dy_1 \ldots dz_N$. L'opérateur $\hat{H}$ étant autoconjugué, le second membre de l'équation est égal à zéro, de sorte que

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \Phi^*\Phi\, d\tau = 0$$

et par suite

$$\int \Phi^*\Phi\, d\tau = \text{const};$$

puisque pour $t = 0$ la fonction $\Phi = 0$, on a

$$\int \Phi^*\Phi\, d\tau = \int |\Phi|^2\, d\tau = 0,$$

i.e. $\Phi = 0$, quel que soit t, ou

$$T\Psi(t) = -\Psi(t).$$

Or cela signifie que la fonction Ψ reste antisymétrique, quel que soit t. La démonstration est la même pour les fonctions symétriques.

§ 47. Etats quantiques possibles d'une particule contenue dans un récipient

Dans ce qui suit, on aura à appliquer la mécanique quantique à un gaz, i.e. à un ensemble de particules dénuées d'interactions mutuelles. C'est pour cette raison qu'on se propose d'examiner, selon la mécanique quantique, dans quels états peut se trouver une particule contenue dans un récipient (on posera pour simplifier, que c'est un cube d'arêtes de longueur L), à parois imperméables. On réalise des parois imperméables en y établissant une « barrière de potentiel »; cela signifie qu'à l'intérieur du récipient l'énergie potentielle de la particule est égale à zéro, mais croît rapidement jusqu'à l'infini à mesure que la particule s'approche des parois.

Pour être certain que la particule ne pourra en aucun cas surmonter la barrière de potentiel, on pose en théorie quantique que cette barrière est *infiniment haute*. (Dans la théorie classique, il suffit de poser que la barrière soit suffisamment haute.)

L'état de la particule est décrit par la fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires. A l'intérieur du récipient où l'énergie potentielle est nulle, cette équation s'écrit

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0. \tag{47.1}$$

Le nombre d'onde k est lié à l'impulsion p de la particule et à son énergie ε dans cet état stationnaire par les relations de de Broglie :

$$k = \frac{p}{\hbar}, \quad k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}. \tag{47.2}$$

Sur les parois du récipient on doit avoir les conditions aux limites

$$\psi = 0, \tag{47.3}$$

qui expriment l'impossibilité pour la particule de traverser les parois.

On a déjà vu au § 20 que l'équation (47.1) avec les conditions aux limites (47.3) a pour solution

$$\psi = \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \tag{47.4}$$

qui satisfait aux conditions aux limites sur les parois, i.e. avec

$$x = 0,\ y = 0,\ z = 0 \text{ et } x = L,\ y = L,\ z = L,$$

à condition que

$$k_x = \frac{\pi\rho}{L}, \quad k_y = \frac{\pi\sigma}{L}, \quad k_z = \frac{\pi\tau}{L}; \quad \rho,\ \sigma,\ \tau = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{47.5}$$

En substituant (47.4) dans (47.1) on constate que (47.4) vérifie cette équation, à condition que

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (\rho^2 + \sigma^2 + \tau^2). \tag{47.6}$$

On démontre qu'en procédant ainsi on obtient un système complet de solutions de l'équation (47.1). A chacune de ces solutions correspond un état possible d'une particule avec une impulsion

$$p^2 = (\hbar k)^2 = \left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^2 (\rho^2 + \sigma^2 + \tau^2) \tag{47.7}$$

et une énergie

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Pour trouver le nombre $dZ(p)$ d'états stationnaires ayant une impulsion comprise entre p et $p + dp$, on procède comme on l'avait fait au § 20 pour trouver le nombre de vibrations normales. Il est

égal au nombre de points du réseau cubique spatial (l'arête de la maille élémentaire de ce réseau est égale à $\hbar\pi/L$) compris dans l'espace délimité par deux sphères de rayons p et $p + dp$ et se trouvant dans l'octant positif. Par suite, ce nombre est égal au rapport du volume de la couche sphérique au volume de la maille élémentaire $(\hbar\pi/L)^3 = (\hbar\pi)^3/V$, i.e.

$$dZ(p) = \frac{4\pi p^2\,dp}{8\,(\hbar\pi/L)^3} = \frac{Vp^2\,dp}{2\pi^2\hbar^3}, \tag{47.8}$$

où $V = L^3$ est le volume du récipient. En exprimant ce nombre en fonction de l'énergie ε de la particule, on trouve

$$dZ(\varepsilon) = \frac{Vm^{3/2}\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}. \tag{47.8a}$$

On notera que puisqu'on a utilisé l'équation d'onde scalaire (47.1) qui ne tient pas compte du spin de l'électron, on devra encore tenir compte pour les électrons de ce que les états des électrons peuvent se distinguer par l'orientation du spin. Cela conduit à doubler le nombre d'états possibles (47.8a) puisque le spin peut avoir deux orientations indépendantes. On trouve alors

$$dZ(\varepsilon) = BV\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon, \quad B = \frac{2^{1/2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}. \tag{47.9}$$

En appliquant ces résultats aux photons, on doit remarquer que l'expression (47.8) reste valable, à condition de la multiplier par deux pour tenir compte d'une polarisation éventuelle des photons (§ 20). Or, pour le photon, l'impulsion et l'énergie sont liées entre elles non plus par la relation (47.7) découlant de la mécanique de Newton, mais par la relation

$$p = \frac{\varepsilon}{c} \tag{47.10}$$

(c est la vitesse de la lumière) découlant de la mécanique relativiste pour le cas de particules ayant une masse au repos nulle. Par conséquent, on doit remplacer (47.9) par l'équation

$$dZ(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2c^3\hbar^3}\,\varepsilon^2\,d\varepsilon. \tag{47.11}$$

§ 48. Application de la statistique de Bose au gaz photonique

Afin d'illustrer les applications des considérations théoriques générales, on commencera par les appliquer au rayonnement. En utilisant le concept de *photon*, on assimilera le rayonnement à un gaz « photonique » et on se fixera pour tâche de trouver la densité de rayonnement $\varepsilon_\omega d\omega$ contenue dans un intervalle de fréquences $(\omega,\ \omega + d\omega)$ à l'équilibre thermodynamique.

Au § 43 on avait considéré le rayonnement comme des ondes électromagnétiques; en leur appliquant la théorie quantique, on avait établi la formule de Planck de la densité spectrale du rayonnement d'équilibre, qui est en bon accord avec les données expérimentales. D'autre part, en partant du concept de photon et en utilisant la formule classique de Maxwell-Boltzmann donnant le nombre moyen de particules ayant une certaine énergie, on est arrivé à la formule incorrecte de Wien de la densité du rayonnement d'équilibre. On a déjà signalé que cette difficulté ne peut être levée qu'en faisant appel à la statistique de Bose-Einstein; l'application de cette statistique aux photons a permis d'arriver à la formule correcte de Planck de la densité du rayonnement d'équilibre.

On en arrive à conclure que la conception selon laquelle le rayonnement consiste en des ondes quantifiées, et la conception selon laquelle le rayonnement peut être assimilé à un gaz de photons vérifiant le principe de symétrie de la statistique de Bose-Einstein, sont parfaitement équivalentes dans le problème considéré de l'équilibre. On notera que l'équivalence de ces deux conceptions appliquée ici à un cas particulier est un principe général de la théorie quantique de la lumière.

Si on se replace dans le cadre historique, on doit reconnaître que la statistique de Bose fut élaborée à l'occasion du problème du rayonnement d'équilibre que l'on cherchait à traiter sur la base du concept des photons à une époque où ni les principes généraux de la mécanique quantique de plusieurs corps ni le principe de Pauli n'avaient encore été clairement formulés.

Soit un rayonnement, i.e. un ensemble de photons, contenu dans une enceinte fermée à parois parfaitement réfléchissantes. Considérons les photons comme des particules d'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$ et d'impulsions $p = \hbar\omega/c$ (cf. § 44). Le nombre d'états quantiques possibles pour un photon ayant une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ ou, ce qui revient au même, ayant une fréquence comprise entre ω et $\omega + d\omega$, est égal, selon (47.11), à

$$dZ = \frac{V\varepsilon^2\, d\varepsilon}{\pi^2 c^3 \hbar^3} = \frac{V\omega^2\, d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{48.1}$$

En dénotant par $\bar{n} = \bar{n}(\varepsilon)$ le nombre moyen de photons se trouvant dans un état déterminé d'énergie ε, l'énergie de ces photons est égale à

$$\varepsilon\bar{n} = \hbar\omega\bar{n}. \tag{48.2}$$

Par conséquent, l'énergie contenue dans l'intervalle des fréquences $(\omega, \omega + d\omega)$ est égale à $\varepsilon\bar{n}\, dZ$, et sa densité à

$$e_\omega\, d\omega = \frac{\varepsilon\bar{n}\, dZ}{V} = \frac{\hbar\bar{n}\omega^3\, d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{48.3}$$

Le problème consiste donc à trouver le nombre moyen $\bar{n}(\varepsilon)$ de particules ou encore, vu que les niveaux d'énergie de la particule (du photon) sont discrets, à trouver le nombre moyen $\bar{n}_k = \bar{n}(\varepsilon_k)$ de particules se trouvant dans un état d'énergie ε_k.

Pour résoudre ce problème, on doit supposer que notre enceinte renfermant le rayonnement est placée dans un thermostat. Dans ces conditions, la probabilité d'un état du rayonnement caractérisé par les nombres $n_1, n_2, n_3, \ldots$ de particules se trouvant dans tous les états possibles, est donnée par l'expression canonique

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\Omega, \tag{48.4}$$

l'énergie du système étant égale à

$$E = \sum n_k \varepsilon_k.$$

Puisqu'on adopte ici la statistique de Bose, à chaque ensemble des nombres $n_1, n_2, n_3, \ldots$ correspond un seul état possible du système:

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 1.$$

On peut donc écrire la probabilité d'un état sous la forme

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = \exp\left\{\frac{\Psi - n_1\varepsilon_1 - n_2\varepsilon_2 - n_3\varepsilon_3 - \ldots}{\Theta}\right\}. \tag{48.5}$$

Dans le cas des photons, la condition de constance du nombre $\sum_k n_k = N$ de particules n'est pas valable puisque les photons peuvent naître et disparaître (lors de l'émission et de l'absorption de la lumière) et que rien ne limite leur nombre total. Ainsi, dans ce cas, les nombres $n_1, n_2, n_3, \ldots$ sont des *variables indépendantes* déterminant l'état du système. L'expression (48.5) montre encore que la probabilité d'un état se présente sous la forme d'un produit de facteurs de la forme const $\cdot e^{-\varepsilon_k n_k/\Theta}$. Cela signifie que les variables n_k sont des quantités *statistiquement indépendantes*. La probabilité de ce que chaque n_k ($n_k = 0, 1, 2, \ldots$) ait une valeur déterminée est donnée par l'expression

$$C_k e^{-n_k\varepsilon_k/\Theta}. \tag{48.6}$$

où C_k est un facteur de normalisation défini par l'équation

$$C_k \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-n_k\varepsilon_k/\Theta} = 1. \tag{48.7}$$

Il s'ensuit qu'on peut trouver les nombres moyens de particules se trouvant dans différents états du système indépendamment les uns des autres.

Le nombre moyen de ces particules dans le k-ième état est égal à

$$\bar{n}_k = C_k \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-n_k \varepsilon_k/\Theta} = \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-n_k \varepsilon_k/\Theta} \left[\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-n_k \varepsilon_k/\Theta} \right]^{-1}.$$

En dénotant $\exp(-\varepsilon_k/\Theta)$ par q_k ($q_k \leqslant 1$), on a

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k q_k^{n_k} \left[\sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k} \right]^{-1}. \tag{48.8}$$

Cette expression est de même forme que celle qui avait été obtenue dans le § 37. En dénotant $\sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k}$ par z, on obtient comme il est facile de voir de (48.8)

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln z}{\partial q_k}.$$

Mais

$$z = \sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k} = \frac{1}{1-q_k};$$

après avoir calculé le logarithme et effectué la différentiation, on obtient

$$\bar{n}_k = \frac{q_k}{1-q_k} = \frac{1}{e^{\varepsilon_k/\Theta}-1} \tag{48.9}$$

ou, en reprenant les notations initiales,

$$\bar{n} = \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/\Theta}-1} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\Theta}-1}. \tag{48.10}$$

En substituant cette expression dans (48.3) on retrouve la formule de Planck:

$$e_\omega \, d\omega = \frac{\hbar\omega^3 \, d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/\Theta}-1)}.$$

§ 49. Statistique de Fermi appliquée au cas d'un gaz « dégénéré »

Soit un ensemble de N électrons contenus dans un récipient. On suppose que ses parois constituent pour les électrons une barrière de potentiel *infiniment haute* (§ 47) qui s'oppose absolument à la sortie des électrons. On néglige les interactions mutuelles des électrons. C'est ainsi qu'on envisage en première approximation le comportement des électrons dans un métal. On commencera par le cas des *très basses températures* où il est facile de trouver toutes les grandeurs essentielles.

On définit l'état du système en indiquant les nombres n_1, n_2, n_3, ... de particules se trouvant dans des états d'énergies ε_1, ε_2, ε_3, ... A chaque ensemble des nombres n_1, n_2, n_3, ... dans lequel tous les n_k sont soit égaux à zéro, soit à l'unité, correspond un état (antisymétrique) du système. En vertu du principe de Pauli, il ne peut y avoir d'état pour lequel l'un des nombres n_k serait plus grand que l'unité.

Si on place le système dans un thermostat, la probabilité de l'état du système correspondant à des valeurs déterminées de n_1, n_2, n_3, ... est donnée par l'expression canonique

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots), \qquad (49.1)$$

où $\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ est la multiplicité de l'état. Dans le cas considéré, conformément à ce qui a été dit au § 46, $\Omega = 1$ si tous les $n_k \leqslant 1$ et $\Omega = 0$ si on trouve ne serait-ce qu'un seul $n_k > 1$. Puisqu'on néglige les interactions mutuelles des particules, l'énergie E du système est égale à la somme des énergies de toutes les particules:

$$E = \sum n_k \varepsilon_k ;$$

d'autre part, on a évidemment

$$\sum n_k = N.$$

Il résulte de (49.1) qu'à très basse température Θ, c'est l'état ayant la plus petite énergie possible qui possède une probabilité notable (proche de l'unité); la probabilité de tout autre état est très petite. L'intervalle de température où cela peut se produire est appelé région de « dégénérescence » du gaz. En vertu du principe d'interdiction de Pauli, la plus petite valeur possible de l'énergie E_0 est positive et non pas nulle, comme le veut la théorie classique. L'état compatible avec l'interdiction de Pauli et ayant une énergie minimale s'obtient évidemment lorsque $n_k = 1$ pour les N niveaux d'énergies inférieurs de la particule, autrement dit lorsque les électrons occupent les N niveaux d'énergie les plus bas. Cette énergie minimale E_0 (on l'appelle énergie au point zéro) est facile à trouver.

Le nombre d'états de l'électron (i.e. le nombre de niveaux) ayant une énergie comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est égal, selon (47.9), à

$$dZ(\varepsilon) = VB\varepsilon^{1/2}d\varepsilon,$$

où $B = 2^{1/2}m^{3/2}/\pi^2\hbar^3$. Dans chacun des N états inférieurs on trouve un électron. Par conséquent

$$E_0 = \sum_{k=1}^{N} \varepsilon_k = \int_0^{\zeta_0} \varepsilon\, dZ(\varepsilon) = \frac{2}{5} BV\zeta_0^{5/2}, \qquad (49.2)$$

où ζ_0 est l'énergie du plus haut niveau occupé. D'autre part, le nombre de niveaux occupés est égal au nombre total d'électrons, de sorte que

$$N = \int_0^{\zeta_0} dZ(\varepsilon) = \frac{2}{3} BV\zeta_0^{3/2}. \tag{49.3}$$

En y substituant la valeur de B il vient

$$\zeta_0 = \left(\frac{3N}{2BV}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{49.4}$$

Ce résultat montre que ζ_0 est défini par la masse m de l'électron et la concentration N/V du gaz.

En divisant (49.2) par (49.3) on trouve (compte tenu du spin)

$$E_0 = \frac{3N\zeta_0}{5} = \frac{3\hbar^2 N}{10m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{49.5}$$

A la différence du cas classique où $\bar{E} = (3/2)N\Theta$, on voit qu'en statistique de Fermi à mesure que la température baisse, l'énergie moyenne $\bar{E}$ tend vers la valeur E_0 qui ne dépend que de la *concentration* du gaz. On démontre (§ 51) que cette évolution de l'énergie vers une valeur limite est assez rapide et dès qu'on pénètre dans la région de dégénérescence, la capacité calorifique $C_v = \partial\bar{E}/\partial T$ tend vers zéro. (De toute évidence, ce dernier résultat ne découle pas de l'évolution de l'énergie vers une valeur constante, puisque si E, par exemple, était égal à $E_0 + \text{const}\cdot T$, C_v serait différent de zéro.)

Cherchons à faire une estimation grossière de la limite supérieure de la région des températures correspondant à la dégénérescence du gaz. Pour que la dégénérescence ait lieu, il faut que la probabilité du tout état d'énergie E_1 différent de l'état d'énergie minimale, soit évanescente devant la probabilité de ce dernier état, i.e.

$$e^{(\Psi - E_0)/\Theta} \gg e^{(\Psi - E_1)/\Theta},$$

ou

$$e^{(E_1 - E_0)/\Theta} \gg 1. \tag{49.6}$$

On peut prendre pour état d'énergie E_1 un état pour lequel l'un des niveaux occupés est libéré et l'électron qui l'occupait acquiert une énergie plus grande que l'énergie ζ_0 du dernier niveau occupé. Dans ce cas, l'énergie E_1 est évidemment de l'ordre de $E_0 + \zeta_0$. En cas de dégénérescence, on doit avoir la condition $\zeta_0/\Theta \gg 1$ ou, compte tenu de (49.4),

$$\frac{\hbar^2}{2m\Theta}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \approx \frac{\hbar^2}{m\Theta}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \gg 1. \tag{49.7}$$

Ainsi la région de dégénérescence s'étend jusqu'à des températures plus hautes si la masse des particules est petite (cas de l'électron) et si la concentration N/V est grande. Dans le cas du gaz électronique dans un métal, où la concentration N/V est très grande (environ un électron par ion du réseau), la dégénérescence a lieu jusqu'aux températures égales à plusieurs dizaines de milliers de kelvins, en tout cas jusqu'aux températures où le métal est un corps solide. Ce résultat lève la principale difficulté de la théorie des métaux qui réside en ce que la capacité calorifique des métaux est égale à 6 cal/(mole·K), donc à la capacité calorifique du réseau cristallin, les électrons n'y contribuant pratiquement pas. En effet, dans les métaux, le gaz électronique étant dégénéré, sa capacité calorifique est alors très petite (devant celle définie par le réseau). Cette conclusion reste valable sans aucune modification essentielle dans la théorie plus élaborée tenant compte de l'interaction des électrons avec les ions du réseau cristallin du métal.

Dans le cas de gaz ordinaires (composés d'atomes ou de molécules satisfaisant à la statistique de Fermi), par suite de leurs faibles concentrations et des grandes masses des molécules, la condition de dégénérescence est loin d'être satisfaite, jusqu'aux températures de liquéfaction des gaz. Dans ce cas, on se trouve en présence de concentration et de températures tellement élevées que la statistique de Fermi conduit aux mêmes résultats que la statistique classique (§ 51). Il s'ensuit que dans le cas des gaz ordinaires où il n'est question que de l'énergie des mouvements de translation de leurs particules, on peut utiliser la statistique classique.

Calculons encore la pression du gaz électronique dégénéré. Il faut trouver d'abord son énergie libre Ψ. Pour la dégénérescence $e^{(\psi - E_0/\Theta)} \approx 1$, ce qui permet de poser

$$\Psi = E_0. \tag{49.8}$$

Or, en vertu de (49.5), E_0 est proportionnel à $V^{-2/3}$ et par suite

$$\Psi = E_0 = \text{const} \cdot V^{-2/3}. \tag{49.9}$$

En utilisant l'expression générale de la pression, on trouve

$$p = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = \frac{2}{3} \text{const} \cdot V^{-5/3},$$

ou après division par E_0

$$pV = \frac{2}{3} E_0. \tag{49.10}$$

On voit que la pression est liée à l'énergie par une relation en tout point semblable à celle de la théorie classique des gaz ordinaires (quoique la dépendance de E_0 avec la température et la concentration soit tout autre). Ce résultat ne doit pas nous étonner puisque

cette relation pour les gaz parfaits avait été établie en s'appuyant sur les principes les plus généraux (théorème des impulsions, équiprobabilité de toutes les directions des vitesses des particules), de sorte que sa forme ne doit pas changer du fait de l'application du principe de Pauli.

§ 50. Paramagnétisme du gaz électronique et propriétés paramagnétiques des métaux alcalins

Selon la théorie classique du paramagnétisme des gaz, due à Langevin *), la susceptibilité magnétique varie en raison inverse de la température absolue. Or, pour différents métaux, dont les métaux alcalins, on a décelé par l'expérience des propriétés paramagnétiques, la susceptibilité magnétique de ces métaux étant *indépendante de la température* dans de larges limites.

C'est Pauli qui expliqua ces résultats en 1927. Il supposa que dans ces cas le paramagnétisme serait déterminé non pas par les moments magnétiques des ions des réseaux, mais par les moments magnétiques liés au *spin des électrons de conduction*, ce qui revient à dire qu'il s'agit là du magnétisme du gaz électronique. L'explication de l'indépendance des propriétés paramagnétiques avec la température se fonde sur l'idée qu'on peut considérer le gaz électronique comme un *gaz dégénéré de Fermi*.

Calculons la susceptibilité magnétique d'un gaz électronique dégénéré. L'énergie d'un électron soumis à l'action d'un champ magnétique se compose de son énergie cinétique et de son énergie magnétique dont la valeur dépend de l'orientation du spin de l'électron par rapport au champ magnétique. Le spin de l'électron peut être orienté soit suivant le champ, soit à l'encontre du champ. Le moment magnétique de l'électron est égal au « magnéton de Bohr », i.e.

$$\mu = \frac{\hbar e}{2mc} \tag{50.1}$$

où e est la charge de l'électron et c la vitesse de la lumière. L'énergie que possède le moment magnétique μ dans un champ magnétique d'intensité $\mathbf{H}$ est égale à $-(\mu\mathbf{H})$, i.e. est égale dans notre cas à $\mp\mu H$. L'énergie totale de l'électron est égale à

$$\varepsilon = \epsilon \mp \mu H, \tag{50.2}$$

où ϵ est son énergie cinétique. Le nombre d'états d'un électron, ayant une énergie cinétique comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$ et un spin d'une orientation donnée $dZ_1(\epsilon)$, est égal à la moitié de l'expression de $dZ(\epsilon)$ définie par la formule (47.9):

$$dZ_1(\epsilon) = \frac{1}{2} BV \epsilon^{1/2} d\epsilon,$$

*) Voir, par exemple, Abraham-Becker, *Theorie der Elektrizität*, Band II.

d'où

$$Z_1(\epsilon) = \frac{1}{3} BV \epsilon^{3/2}, \tag{50.3}$$

où, selon (47.9)

$$B = \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}.$$

A la dégénérescence, l'énergie du système prend la plus petite valeur possible. Si tous les niveaux d'énergie correspondant à l'orientation du spin suivant le champ et à une énergie cinétique de l'électron inférieure à ζ_+ sont occupés, de même que sont occupés tous les niveaux correspondant à l'orientation opposée du spin et à une énergie inférieure à ζ_-, l'énergie du système est égale à

$$E = \int_0^{\zeta_+} (\epsilon - \mu H)\, dZ_1(\epsilon) + \int_0^{\zeta_-} (\epsilon + \mu H)\, dZ_1(\epsilon). \tag{50.4}$$

Le nombre total de niveaux occupés est égal au nombre d'électrons:

$$Z_1(\zeta_+) + Z_1(\zeta_-) = N. \tag{50.5}$$

On doit déterminer les valeurs de ζ_+ et ζ_- pour lesquelles E est minimal pour N donné. Différentions (50.4) et (50.5) par rapport à ζ_+ et ζ_-; additionnons la dérivée de (50.4) avec le produit de la dérivée de (50.5) par le facteur indéterminé de Lagrange $-\zeta$. En égalant cette somme à zéro, il vient

$$\frac{\partial E}{\partial \zeta_+} - \zeta \frac{\partial N}{\partial \zeta_+} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \zeta_-} - \zeta \frac{\partial N}{\partial \zeta_-} = 0, \tag{50.6}$$

ou

$$(\zeta_+ - \mu H) Z_1'(\zeta_+) - \zeta Z_1'(\zeta_+) = 0,$$
$$(\zeta_- + \mu H) Z_1'(\zeta_-) - \zeta Z_1'(\zeta_-) = 0,$$

d'où

$$\zeta_+ = \zeta + \mu H, \quad \zeta_- = \zeta - \mu H, \tag{50.7}$$

ζ se déduisant de la condition (50.5), à savoir:

$$Z_1(\zeta + \mu H) + Z_1(\zeta - \mu H) = N. \tag{50.8}$$

La projection du moment magnétique du gaz électronique sur la direction du champ est égale à:

$$M = \mu\, [Z_1(\zeta_+) - Z_1(\zeta_-)]. \tag{50.9}$$

Le premier terme entre parenthèses représente le nombre d'électrons à spin orienté parallèlement au champ, tandis que le second terme représente le nombre d'électrons dont le spin est antiparallèle au champ. Compte tenu de (50.7), on obtient

$$M = \mu\, \{Z_1(\zeta + \mu H) - Z_1(\zeta - \mu H)\}. \tag{50.10}$$

Si le champ magnétique est faible, μH est petit devant ζ et on peut alors ne garder que les termes du premier degré en H. Cela signifie qu'on se trouve dans le domaine où la perméabilité est constante, et comme il s'agit d'un paramagnétique, cette situation subsiste jusqu'aux champs les plus forts qu'on sache produire. En développant $Z_1(\zeta \pm \mu H)$ figurant dans (50.8) et (50.10) en une série de puissances de H et en ne gardant que les termes du premier ordre, on a

$$2Z_1(\zeta) = N, \tag{50.11}$$

$$M = 2\mu^2 H Z_1'(\zeta). \tag{50.12}$$

Comme $Z_1(\zeta) = \text{const}\cdot\zeta^{3/2}$, on a $Z_1'(\zeta) = \frac{3}{2}\frac{Z_1(\zeta)}{\zeta}$. Compte tenu de ce résultat, après avoir éliminé $Z_1'(\zeta)$ de (50.12), on obtient

$$M = \frac{3\mu^2 N H}{2\zeta}.$$

La susceptibilité magnétique est égale à

$$\chi_{\text{Param}} = \frac{M}{HV} = \frac{3\mu^2 N}{2\zeta V}. \tag{50.13}$$

D'après (50.11) la quantité ζ coïncide (dans l'approximation utilisée) avec l'énergie du dernier niveau occupé qu'on avait notée ζ_0 dans le § 49. On écrira donc

$$\zeta = \zeta_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N_1)^{2/3}, \tag{50.14}$$

où $N_1 = N/V$, de sorte que

$$\chi_{\text{Param}} = \frac{3^{1/3}\mu^2 m N_1^{1/3}}{\pi^{4/3}\hbar^2}. \tag{50.15}$$

On a trouvé ainsi une susceptibilité indépendante de la température dans tout l'intervalle de température observable.

Dans le calcul qui vient d'être effectué il n'a été tenu compte que du *spin* de l'électron et on a négligé l'influence qu'exerce le champ magnétique sur la *trajectoire de l'électron*. L. D. Landau en a tenu compte dans le cadre de la théorie quantique *) et en a conclu

*) Pour expliquer le diamagnétisme, il est nécessaire de faire appel à la *théorie quantique*. La théorie classique est incapable de donner une explication conséquente des phénomènes magnétiques résultant du mouvement des charges électriques. Sous une forme générale, cela fut démontré par Lorentz et Van Löwen et avant eux, par Bohr, dans une thèse qui ne fut pas publiée (voir, par exemple, Bloch F., *Molekulartheorie der Magnetismus*, Leipzig, 1934). La théorie classique qui fournit, *grosso modo*, une explication correcte du paramagnétisme, se fonde sur l'idée de dipôles magnétiques *préexistant* dans les molécules. Pour expliquer l'apparition de ces moments magnétiques par le mouvement des charges électriques, il fallut faire appel à la théorie *quantique*.

que c'est la perturbation de la trajectoire qui détermine l'apparition d'un *moment diamagnétique* proportionnel au champ. Ce moment (ainsi que la susceptibilité correspondante χ_{diam}) a le signe opposé au signe du moment calculé par Pauli et trois fois plus petit que ce dernier

$$\chi_{\text{diam}} = -\frac{1}{3}\chi_{\text{param}}. \tag{50.16}$$

La susceptibilité totale du gaz électronique est donc égale à

$$\chi = \chi_{\text{param}} + \chi_{\text{diam}} = \frac{2\mu^2 m N_1^{1/3}}{3^{2/3}\pi^{4/3}\hbar^2}. \tag{50.17}$$

Dans le cas des métaux alcalins, le nombre d'électrons libres est égal au nombre d'ions (cas des métaux monovalents). Les valeurs théoriques de la susceptibilité des métaux alcalins et les valeurs expérimentales sont indiquées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1

Substance	χ (expérim.)	χ (calculée d'après (50.17))	Substance	χ (expérim.)	χ (calculée d'après (50.17))
Na	$5{,}8\cdot10^{-7}$	$4{,}38\cdot10^{-7}$	Rb	0,6	3,26
K	5,1	3,4	Cs	—0,5	3,02

On voit que pour Na et K l'accord entre théorie et expérience est satisfaisant. Les écarts que l'on constate pour Rb et Cs sont dus à ce qu'il n'a pas été tenu compte dans les calculs du moment diamagnétique des ions, qui est déjà notable pour les grands ions des métaux lourds.

§ 51. La statistique de Fermi. Cas général

Considérons maintenant un gaz qui satisfait à la statistique de Fermi dans le cas général et non seulement aux basses températures où il devient « dégénéré ». On reprend ici le modèle de gaz déjà utilisé et on négligera les interactions mutuelles des particules. Il s'agit d'établir pour ce modèle des relations valables à toutes les températures.

L'état du système est complètement défini dès qu'on indique les nombres $n_1, n_2, n_3, \ldots$ de particules se trouvant dans des états ayant les énergies $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots$ Selon (49.1), la probabilité de cet état est égale à

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots),$$

où $\Omega = 1$ si tous les $n_k \leqslant 1$, et $\Omega = 0$ si ne serait-ce qu'un seul $n_k > 1$; $E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k$ est l'énergie du système.

Comme d'habitude, l'énergie libre Ψ se déduit de la condition de normalisation des probabilités et peut s'exprimer par la somme statistique Z:

$$e^{-\Psi/\Theta} = Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} e^{-E/\Theta} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp\left\{-\frac{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots}{\Theta}\right\}. \tag{51.1}$$

Le nombre moyen de particules se trouvant dans un certain état, le premier par exemple, est égal à

$$\bar{n}_1 = \sum_{n_1, n_2, \ldots} n_1 \exp\frac{\Psi - n_1\varepsilon_1 - n_2\varepsilon_2 - \ldots}{\Theta}. \tag{51.2}$$

Dans (51.2) ainsi que dans (51.1) on doit sommer sur tous les états possibles du système, i.e. sur tous les états pour lesquels tous les n_k ont la valeur 0 ou 1. Il s'ensuit que $0 \leqslant \bar{n}_k \leqslant 1$. D'autre part, comme le nombre totale de particules est constant, i.e.

$$\sum_k n_k = N, \tag{51.3}$$

lors de la sommation on ne doit prendre que les ensembles de nombres $n_1, n_2, n_3, \ldots$ satisfaisant à cette condition.

On notera que le calcul du nombre moyen $\bar{n}_k$ de particules se ramène au calcul de la somme statistique Z. En effet, si on pose $q_k = e^{-\varepsilon_k/\Theta}$, on obtient

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots, \quad \bar{n}_1 = \frac{1}{Z} \sum_{n_1, n_2, \ldots} n_1 q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots;$$

mais

$$\frac{\partial Z}{\partial q_1} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} n_1 q_1^{n_1 - 1} q_2^{n_2},$$

et par suite

$$\bar{n}_1 = \frac{q_1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial q_1} = q_1 \frac{\partial \ln Z}{\partial q_1}. \tag{51.4}$$

Par conséquent, il suffit de calculer la somme statistique. Connaissant cette dernière, on peut toujours calculer l'énergie libre $\Psi = -\Theta \ln Z$ et donc toutes les grandeurs thermodynamiques.

Le calcul de Z se heurte à une difficulté mathématique liée à ce qu'on doit tenir compte de la condition de constance du nombre de particules (51.3) dans le calcul de la somme. Pour lever cette

difficulté on procède de la façon suivante. Notant comme d'habitude δ_{0m} la quantité qui est égale à l'unité lorsque $m = 0$ et à zéro lorsque $m \neq 0$ (m est un nombre entier), on peut évidemment écrire Z sous la forme

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \delta_{0, \sum n_k - N} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots$$

La sommation est maintenant étendue à tous les $n_k = 0, 1$ possibles sans tenir compte de (51.3) puisque tous les termes qui ne vérifient pas cette condition sont nuls, vu que pour ces termes $\delta_{0, \Sigma n_k - N} = 0$.

On peut écrire la quantité δ_{0m} sous la forme d'une expression analytique déterminée. Il est facile de s'assurer par l'intégration simple que

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im\varphi}\, d\varphi = \delta_{0m} = \begin{cases} 1, & m = 0, \\ 0, & m \neq 0; \end{cases}$$

on a alors

$$\delta_{0, \sum n_k - N} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left\{ i \left(\sum_k n_k - N \right) \varphi \right\} d\varphi.$$

En portant cette expression dans la formule de Z on a

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \delta_{0, \sum n_k - N} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots \int_0^{2\pi} e^{in_1\varphi} e^{in_2\varphi} \ldots e^{-iN\varphi}\, d\varphi.$$

En intervertissant l'ordre d'intégration et de sommation et en sommant sur toutes les valeurs de $n_k = 0, 1$ (comme il s'agit ici d'une sommation sur des n_k différents, chaque sommation doit être indépendante des autres), on obtient

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} e^{in_1\varphi} q_2^{n_2} e^{in_2\varphi} \ldots d\varphi =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \prod_k \sum_{n_k = 0, 1} q_k^{n_k} e^{in_k\varphi}\, d\varphi =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \prod_k (1 + q_k e^{i\varphi})\, d\varphi.$$

Mais comme

$$\prod_k (1 + q_k e^{i\varphi}) = \exp \left\{ \sum_k \ln (1 + q_k e^{i\varphi}) \right\},$$

on peut écrire Z sous la forme

$$Z=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\exp\left\{-iN\varphi+\sum_k \ln(1+q_k e^{i\varphi})\right\}d\varphi. \qquad (51.5)$$

La valeur de Z qui nous intéresse est celle qui correspond au cas où le nombre total N de particules du système est très grand, mais la concentration N/V garde une valeur finie. Il suffit donc de calculer la valeur approchée, asymptotique pour N grand, de l'intégrale (51.5). Remarquons que si la concentration N/V est fixée, la somme $\sum_k \ln(1+q_k e^{i\varphi})$ croît proportionnellement à N. Cela tient à ce que les niveaux d'énergie ε_k figurant dans l'expression $q_k = e^{-\varepsilon_k/\Theta}$ dépendent des dimensions du récipient $V = L^3$ [cf. formule (47.7)] et de ce fait, pour une concentration N/V donnée, la somme $\sum_k \ln(1+q_k e^{i\varphi})$ dépend de N.

Pour établir la forme de cette dépendance, remplaçons en approximation la somme par l'intégrale:

$$\sum_k \ln(1+e^{-\varepsilon_k/\Theta+i\varphi})=\int_0^\infty \ln(1+e^{-\varepsilon/\Theta+i\varphi})\,dz(\varepsilon),$$

où $dz(\varepsilon)$ est le nombre d'états quantiques d'une particule dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon+d\varepsilon$. En l'absence de tout champ extérieur, on a, selon (47.9), $dz = BV\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$, de sorte que cette somme est égale à

$$BV\int_0^\infty \ln(1+e^{-\varepsilon/\Theta+i\varphi})\,\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon = NB\frac{V}{N}\int_0^\infty \ln(1+\varepsilon^{-\varepsilon/\Theta+i\varphi})\,\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon.$$

Lorsque la concentration est fixée, la somme considérée est bien proportionnelle à N. Il est facile de s'assurer que cette proportionnalité se conserve en présence d'un champ extérieur.

Ainsi, Z est de la forme

$$Z=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{N\omega(\varphi)}\,d\varphi, \qquad (51.6)$$

où

$$w(\varphi)=-i\varphi+\frac{1}{N}\sum_k \ln(1+q_k e^{i\varphi}).$$

Lorsque la concentration est donnée, c'est une fonction indépendante de N. On peut appliquer à l'intégrale (51.6) le théorème des valeurs asymptotiques de l'intégrale, dont la démonstration sera donnée à la fin de ce paragraphe. Selon ce théorème, asymptotiquement

pour $N \to \infty$ la quantité

$$\ln Z = Nw(\varphi_0)$$

aux termes près dont le rapport à la quantité ci-dessus tend vers zéro lorsque N croît. φ_0 est la racine de l'équation $w'(\varphi_0) = 0$, i.e. de l'équation

$$w'(\varphi_0) = -i\left\{1 - \frac{1}{N}\sum_k \frac{q_k e^{i\varphi_0}}{1 + q_k e^{i\varphi_0}}\right\} = 0, \tag{51.6a}$$

ou de l'équation

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)\Theta} + 1} - N = 0, \tag{51.7}$$

où $i\varphi_0 = \zeta/\Theta$. Cette équation a l'unique solution réelle ζ. En effet, puisque $\varepsilon_k \geqslant 0$, lorsque $\zeta \to -\infty$

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1} - N \to -N,$$

et lorsque $\zeta \to +\infty$

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1} - N \to +\infty\,;$$

la dérivée de son premier membre par rapport à ζ égale à

$$\frac{1}{\Theta}\sum \frac{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta}}{[(e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1)]^2}$$

est toujours positive. On obtient ainsi

$$\ln Z = Nw(\varphi_0) = Nw\left(\frac{\zeta}{i\Theta}\right) = -\frac{N\zeta}{\Theta} + \sum_k \ln(1 + e^{(\zeta - \varepsilon_k)/\Theta}), \tag{51.8}$$

ζ doit être déduit de la condition (51.7).

Le nombre moyen de particules se trouvant dans le k-ième état se déduit de la formule (51.4) : $\bar{n}_k = q_n \dfrac{\partial \ln Z}{\partial q_k}$. On doit dériver en q_k en remarquant que ζ dépend aussi de q_k. On trouve

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = Nq_k\left\{\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta = \text{const}} + \frac{\partial W}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial q_k}\right\}.$$

Mais, comme en vertu de (51.6a)

$$\frac{\partial w}{\partial \zeta} = \frac{\partial w}{\partial \varphi_0}\frac{1}{i\Theta} = 0,$$

on obtient

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = Nq_k\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta = \text{const}} = \frac{q_k e^{-\zeta/\Theta}}{q_k e^{-\zeta/\Theta} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1}. \tag{51.9}$$

C'est l'expression de la « distribution de Fermi » qui tient compte du principe de Pauli et qui se substitue à la distribution classique

de Maxwell-Boltzmann. La formule (51.7) exprime évidemment la condition

$$\sum_k \bar{n}_k = N.$$

L'énergie libre du gaz considéré est égale à

$$\Psi = -\Theta \ln Z = N\left[\zeta - \frac{\Theta}{N}\sum_k \ln\{1+e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta}\}\right]. \qquad (51.10)$$

Pour une concentration donnée, elle est proportionnelle au nombre N de particules, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter à $-\Theta \ln Z$ des termes dépendant de N, comme on a été obligé de le faire en théorie classique (§ 13) pour que cette proportionnalité à N ait lieu [30].

L'expression (51.10) permet de mettre en évidence la signification termodynamique de la quantité ζ, qui étant la racine de l'équation (51.7) dépend de la température et de la concentration électronique N/V. En dérivant Ψ par rapport à N pour V (volume) et Θ constants (ce qui implique une concentration variable), on obtient

$$\frac{\partial\Psi}{\partial N} = \zeta + N\frac{\partial\zeta}{\partial N} - \frac{\partial\zeta}{\partial N}\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\zeta)/\Theta}+1}.$$

En vertu de (51.7), les deux derniers termes s'éliminent et on trouve que

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{v,\Theta} = \zeta, \qquad (51.11)$$

i.e. ζ est le potentiel chimique des électrons.

Les hypothèses faites pour établir la formule (51.9) de la distribution de Fermi montrent que la relation (51.11) est toujours valable si l'énergie du système *se compose additivement* des énergies des particules séparées, i.e. lorsqu'on néglige les interactions mutuelles des particules. La présence d'un champ extérieur n'affecte pas le résultat. Il s'ensuit que cette expression est valable avec les mêmes hypothèses que celles qui ont été faites pour établir l'expression de Maxwell-Boltzmann. Selon (51.9), le nombre moyen de particules se trouvant dans un certain état d'énergie ε est égal à

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1},$$

tandis que l'expression classique (ne tenant pas compte du principe de Pauli) de $\bar{n}$ s'écrit, dans le cas de niveaux d'énergie discrets, sous la forme

$$\bar{n} = \text{const}\cdot e^{-\varepsilon/\Theta} = e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}, \qquad (51.12)$$

en désignant la constante par $e^{\zeta/\Theta}$.

Pour les grandes valeurs de l'énergie $\varepsilon \gg \zeta$ (on peut alors négliger l'unité devant la fonction exponentielle figurant au dénominateur de (51.9)), les lois de distribution (51.9) et (51.12) représentées sur la

figure 20 sont sensiblement les mêmes (courbes *2* à droite). Mais pour les petites valeurs de ε ces lois sont essentiellement différentes (courbes *2* à gauche), la différence entre ces lois étant d'autant plus grande que la température Θ est plus basse (courbes *1*). A la dégénérescence, i.e. pour Θ suffisamment petit, la statistique de Fermi se traduit par une courbe en marche rectangulaire:

$$\bar{n} = 1 \quad \text{pour} \quad \varepsilon < \zeta, \quad \bar{n} = 0 \quad \text{pour} \quad \varepsilon > \zeta.$$

A plus haute température (Θ_2) le raccordement entre la partie de la courbe qui est sensiblement parallèle à l'axe d'abscisses et la courbe de décroissance exponentielle se produit pour la valeur de $\varepsilon = \zeta$ puisque pour $\varepsilon < \zeta$ l'expression exponentielle figurant au dénominateur est plus petite que l'unité et tend vers zéro lorsque ε diminue. Lorsque ε devient plus grand que ζ et continue à croître, la fonction exponentielle devient rapidement plus grande que l'unité, ce qui permet de remplacer le dénominateur par $e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}$. A basse température ($\Theta_1$) ce passage se fait très brusquement et pour $\Theta \to 0$ la courbe se réduit à la courbe en marche (région de dégénérescence). Ce resultat montre que la plus grande énergie ζ_0 des niveaux occupés à la dégénérescence, qui a été introduite au § 49, est égale à la valeur de ζ pour $\Theta = 0$: $\zeta_0 = \zeta(0)$.

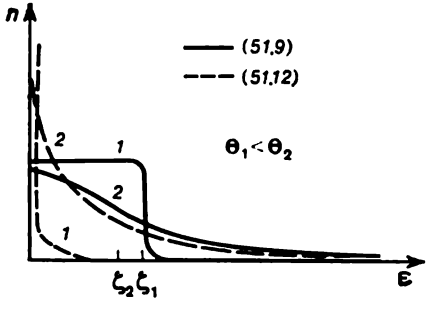


Fig. 20

On peut démontrer qu'à très haute température ζ devient négatif et croît indéfiniment en valeur absolue. Dans ce cas, la fonction de distribution de Fermi, i.e. l'expression (51.9) du nombre moyen $\bar{n}$ de particules se réduit à l'expression classique de Maxwell (51.12). Dans ces conditions, toutes les propriétés du gaz de Fermi porté à haute température coïncident avec celles que prévoit la statistique classique.

Considérons un cas particulier où il n'y a aucune force extérieure (à l'exclusion des interactions avec les parois). Dans ce cas, selon (47.9), $dZ(\varepsilon) = BV\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$, $B = 2^{1/2} m^{3/2}/\pi^2\hbar^3$. L'énergie libre s'écrit alors sous la forme

$$\Psi = N\left\{\zeta - \frac{\Theta}{N}\sum_k \ln\left(1 + e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta}\right)\right\} =$$

$$= N\left\{\zeta - \frac{BV}{N}\int_0^\infty \ln\left(1 + e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\right)\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon\right\}, \qquad (51.13)$$

et la condition (51.7) définissant ζ sous la forme

$$B\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}=\frac{N}{V}. \tag{51.14}$$

Le nombre moyen de particules ayant une énergie comprise entre ε et $\varepsilon+d\varepsilon$ est égal à

$$\bar{n}(\varepsilon)\,dZ(\varepsilon)=\frac{BV\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}. \tag{51.15}$$

Cherchons l'équation d'état du gaz. Dérivons Ψ par rapport au volume

$$\bar{p}=-\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{N,\,\Theta}. \tag{51.16}$$

En remarquant que Ψ est une fonction homogène du premier degré en N (nombre de particules) et V (volume) [cf. (51.10)] et en appliquant le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes, ainsi que les formules (51.11) et (51.16) on peut écrire

$$\Psi = N\zeta - V\bar{p},$$

d'où

$$\bar{p}V = -\Psi + N\zeta;$$

en y remplaçant Ψ par l'expression (51.10) on obtient

$$\bar{p}V=B\Theta V\int_0^\infty \ln\{1+e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\}\,\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon.$$

En intégrant par parties, il vient

$$\Theta\int_0^\infty \ln\{1+e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\}\,\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon=\left[\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\ln\{1+e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\}\right]_0^\infty+$$

$$+\frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}+1}=\frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}. \tag{51.17}$$

Il a été tenu compte qu'avec les limites d'intégration données l'expression entre crochets est égale à zéro.

On trouve finalement

$$\bar{p}V=\frac{2}{3}BV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{2/3}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}.$$

L'énergie moyenne du gaz est égale à

$$\bar{E}=\sum_k \bar{n}_k\varepsilon_k=\sum \frac{\varepsilon_k}{e^{(\varepsilon_k-\zeta)/\Theta}+1}=BV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}, \tag{51.18}$$

et par suite

$$\bar{p}V = \frac{2}{3}\bar{E}.$$

Cette relation entre la pression et l'énergie moyenne subsiste dans le cas général. Selon (51.18), l'énergie moyenne dépend de la température et de la concentration, ζ étant fonction de la concentration N/V et de Θ, définie à l'aide de l'équation (51.7).

Cherchons les expressions approchées des grandeurs thermodynamiques à basse température dans le domaine de dégénérescence. Pour cela on transforme les formules (51.15) et (51.18) en les intégrant par parties:

$$N = \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon)\, dZ(\varepsilon) = [\bar{n}(\varepsilon) Z(\varepsilon)]_{\varepsilon=0}^\infty - \int_0^\infty Z(\varepsilon)\, \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon =$$

$$= -\frac{2}{3} BV \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon, \qquad (51.19)$$

$$\bar{E} = BV \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon)\, \varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon = BV \left[\frac{2\bar{n}(\varepsilon)\, \varepsilon^{5/2}}{5}\right]_0^\infty -$$

$$-\frac{2}{5} BV \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon = -\frac{2}{5} BV \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon. \qquad (51.20)$$

A basse température, la quantité $\bar{n}'(\varepsilon)$ n'est essentiellement différente de zéro qu'à proximité de la valeur $\varepsilon = \zeta(\Theta)$ où, pour Θ petit, $\bar{n}(\varepsilon)$ diminue de l'unité jusqu'à zéro. Posons donc $\varepsilon = \zeta + u\Theta$ et développons $\varepsilon^{3/2}$ figurant dans (51.19), et $\varepsilon^{5/2}$ figurant dans (51.20) en une série de puissances de u. On trouve ainsi

$$\int_0^\infty \varepsilon^\rho \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_{-\zeta/\Theta}^\infty (\zeta + u\Theta)^\rho \frac{\partial \bar{n}}{\partial u}\, du =$$

$$= \zeta^\rho \int_{-\zeta/\Theta}^\infty \left(1 + \rho \frac{\Theta}{\zeta} u + \frac{\rho(\rho-1)}{2} \frac{\Theta^2}{\zeta^2} u^2 + \ldots\right) \frac{\partial \bar{n}}{\partial u}\, du,$$

où ρ est égal à 3/2 ou à 5/2.

En remarquant que

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial u} = -\frac{e^u}{(e^u+1)^2}$$

est une fonction paire de u, on obtient

$$\int_0^\infty \varepsilon^\rho \bar{n}'(\varepsilon)\,d\varepsilon = -\zeta^\rho\left\{1+\frac{\rho(\rho-1)}{2}\left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2\int_{-\zeta/\Theta}^\infty \frac{u^2e^u\,du}{(e^u+1)^2}+\ldots\right\}.$$

En remarquant que

$$\int_{-\zeta/\Theta}^\infty \frac{\partial\bar{n}}{\partial u}\,du = -\left[\frac{1}{e^u+1}\right]_0^\infty = -1$$

et que dans les intégrales

$$\int_{-\zeta/\Theta}^\infty \frac{ue^u\,du}{(e^u+1)^2} \quad \text{et} \quad \int_{-\zeta/\Theta}^\infty \frac{u^2e^u\,du}{(e^u+1)^2}$$

la limite inférieure $-\zeta/\Theta$ peut être remplacée par $-\infty$ (on commet alors une erreur de l'ordre de $e^{-\zeta/\Theta}\zeta/\Theta$).

En remarquant encore que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u^2e^{-u}\,du}{(e^u+1)^2} = 2\int_0^\infty u^2\left(e^{-u}+3e^{-3u}+\ldots\right)du = \frac{\pi^2}{3},$$

on trouve

$$\int_0^\infty \varepsilon^\rho \bar{n}'(\varepsilon)\,d\varepsilon = -\zeta^\rho\left\{1+\frac{\rho(\rho-1)\pi^2}{6}\left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2\right\}. \tag{51.21}$$

On en déduit en vertu de (51.19) et (51.20)

$$N = \frac{2}{3}BV\zeta^{3/2}\left\{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2\right\}, \tag{51.22}$$

$$\bar{E} = \frac{2}{5}BV\zeta^{5/2}\left\{1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2\right\}. \tag{51.23}$$

Pour $\Theta = 0$ la première équation donne $\zeta = \zeta_0 = (2BV/3N)^{-2/3}$. En résolvant (51.22) par rapport à ζ on trouve à des termes de l'ordre de $(\Theta/\zeta)^2$ près:

$$\zeta = \zeta_0\left\{1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\zeta_0}\right)^2\right\}, \tag{51.24}$$

avec $\zeta_0 = (3N/2BV)^{2/3}$.

En divisant (51.23) par (51.22) et en substituant dans l'expression obtenue ζ (51.24), on trouve à la même approximation

$$\bar{E} = \frac{3}{5}N\zeta_0\left\{1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\zeta_0}\right)^2\right\} = E_0+\frac{\pi^2}{4}\frac{N\Theta^2}{\zeta_0}. \tag{51.25}$$

On en trouve la capacité calorifique

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\pi^2 Nk}{2} \frac{kT}{\zeta_0} = \frac{\pi^2 R}{2} \frac{kT}{\zeta_0}. \tag{51.26}$$

Si la température est très petite devant la température de dégénérescence, la capacité calorifique est très petite, près de kT/ζ_0 fois plus petite que la valeur classique de la capacité calorifique. C'est ce qui

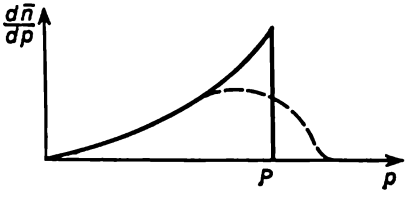


Fig. 21

explique qu'à la température ordinaire la contribution des électrons à la capacité calorifique des métaux est nulle.

Remarquons encore qu'à l'aide de (51.13) et (51.24) on peut trouver l'énergie libre; celle-ci est égale à

$$\Psi = N\zeta - \frac{2}{3}\bar{E} = \frac{3}{5} N\zeta_0 \left\{1 - \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\zeta_0}\right)^2\right\}. \tag{51.27}$$

En l'absence de forces extérieures l'énergie ε est liée à l'impulsion p par la relation $\varepsilon = p^2/2m$. De ce fait, à l'instar de la statistique classique, on peut établir en statistique de Fermi une expression de la distribution des particules suivant les valeurs absolues des impulsions.

A l'aide de (51.15) on établit, pour le nombre moyen de particules ayant des impulsions comprises entre p et $p + dp$, l'expression

$$\overline{dn(p)} = \bar{n}\, dZ(p) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \left(\exp\left\{\frac{p^2}{2m\Theta} - \frac{\zeta}{\Theta}\right\} + 1\right)^{-1} p^2\, dp. \tag{51.28}$$

En statistique classique, à (51.28) correspond l'expression de Maxwell

$$\overline{dn(p)} = \frac{4\pi N}{(2\pi m\Theta)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{p^2}{2m\Theta}\right\} p^2\, dp. \tag{51.29}$$

La figure 21 représente le graphe de la fonction $d\bar{n}/dp$ (la courbe en trait plein est calculée par la formule (51.28) et la courbe en trait interrompu par la formule (51.29); à l'énergie $\varepsilon = \zeta$ correspond alors l'impulsion $P = \sqrt{2m\zeta}$; c'est à peu près pour cette valeur que se produit le passage de la croissance parabolique (proportionnelle à p^2) de la courbe à la décroissance exponentielle. Dans le cas de la dégénérescence (fig. 21) pour $p = P_0 = \sqrt{2m\zeta_0}$ la courbe se brise et tombe à zéro.

En guise de conclusion, cherchons l'expression asymptotique (pour $N \to \infty$) de l'intégrale *)

$$J = \int_a^b F(z)\, e^{Nw(z)}\, dz.$$

Pour trouver l'expression asymptotique de cette intégrale, qui doit être prise sur un certain chemin dans le plan de la variable complexe $z = x + iy$ (dans le cas qui nous concerne, sur les valeurs réelles de z), on utilisera la méthode dite *de « col »*. On supposera que les fonctions $F(z)$ et $w(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ sont analytiques dans la région considérée du plan z. Pour résoudre le problème on doit déformer de façon adéquate le chemin d'intégration (ce qui, selon le théorème de Cauchy, ne modifie pas la valeur de l'intégrale). Soit z_0 la racine de la dérivée $w'(z)$, de sorte que

$$w'(z_0) = 0.$$

Les dérivées premières de u et v en x et y sont liées entre elles par les relations de Cauchy-Rieman que vérifient les parties réelle et imaginaire de toute fonction analytique et qui expriment l'indépendance de la dérivée avec la direction de la dérivation:

$$u_x = v_y, \tag{51.30}$$

$$u_y = -v_x. \tag{51.31}$$

Au point z_0, toutes ces dérivées premières sont égales à zéro:

$$u_x^0 = u_y^0 = v_x^0 = v_y^0 = 0. \tag{51.32}$$

Comme il s'agit de fonctions analytiques, il ne peut y avoir au point z_0 ni maximum ni minimum des fonctions u et v; ces fonctions présentent un col au point z_0 (on porte u et v suivant un axe orthogonal au plan xy). Les dérivées secondes u_{xx}, u_{xy}, v_{xx}, etc., vérifient les relations

$$u_{xx} = -u_{yy}, \quad v_{xx} = -v_{yy}, \tag{51.33}$$

qui se déduisent de (51.31) par dérivation. En développant u en série à proximité du point $z = z_0$, on obtient, compte tenu de (51.32) et (51.33):

$$u(x, y) = \\ = u_0 + \frac{1}{2}\{u_{xx}^0[(x-x_0)^2 - (y-y_0)^2] + 2u_{xy}^0(x-x_0)(y-y_0)\}, \tag{51.34}$$

$$v(x, y) = \\ = v_0 + \frac{1}{2}\{v_{xx}^0[(x-x_0)^2 - (y-y_0)^2] + 2v_{xy}^0(x-x_0)(y-y_0)\}. \tag{51.35}$$

*) Voir Courant R. et Hilbert D., *Methoden der mathematischen Physik*, t. I, ch. VII, § 6. L'application à l'intégration que l'on rencontre en théorie statistique a été exposée par Fowler et Darwin in: Fowler, *Statistical Mechanics*, Cambridge, 1936.

Les formes quadratiques sont ici indéterminées (elles peuvent changer de signe), ce qui prouve que le point z_0 est un point selle sur les surfaces $u(x, y)$ et $v(x, y)$. La surface représentant u en fonction de x et y présente l'aspect d'une région montagneuse. Les sections de cette surface par des plans $u = \text{const}$ donnent des horizontales,

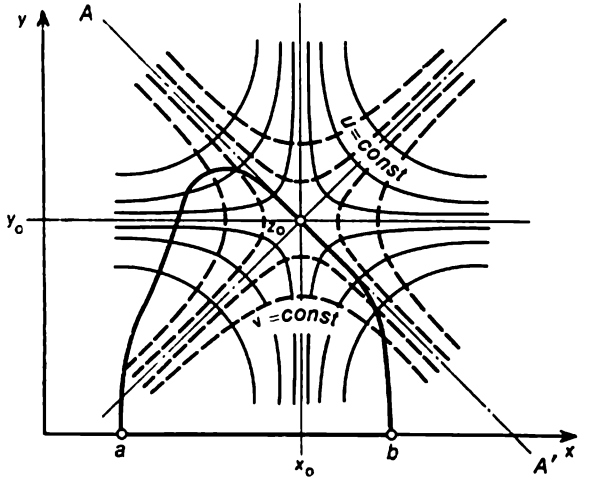


Fig. 22

tandis que les sections par des plans $v = \text{const}$ sont orthogonales à ces horizontales (en vertu de (51.31)) et donnent donc les lignes de plus grande pente (fig. 22).

Traçons le chemin d'intégration de telle manière qu'il passe par le point selle z_0 dans le sens descendant de la linge de plus grande pente Az_0A'. Cette direction est définie par l'une des asymptotes de la famille d'hyberboles $v = \text{const}$.

Les asymptotes sont donc définies par l'équation

$$v^0_{xx}\left[(x - x_0)^2 - (y - y_0)^2\right] + 2v^0_{xy}(x - x_0)(y - y_0) = 0. \quad (51.36)$$

En suivant l'une de ces asymptotes u présente un maximum au point z_0. Posons que l'équation paramétrique de cette asymptote est de la forme

$$z = z_0 + (\alpha + i\beta)\, s$$

ou

$$x = x_0 + \alpha s, \quad y = y_0 + \beta s, \quad (51.37)$$

s étant un paramètre réel. En substituant (51.37) dans (51.36) on trouve

$$v^0_{xx}(\alpha^2-\beta^2)+2v^0_{xy}\alpha\beta=0,$$
$$\frac{\alpha}{\beta}=\frac{-v^0_{xy}\pm\sqrt{(v^0_{xy})^2-(v^0_{xx})^2}}{v^0_{xx}}. \tag{51.38}$$

En portant (51.37) dans (51.34) on obtient

$$u(x,y)=u_0+s^2\beta\alpha\,(u^0_{xy}-u^0_{xx}v^0_{xy}/v^0_{xx})=u_0-s^2\varkappa^2, \tag{51.39}$$

où $-s^2\varkappa^2$ désigne le deuxième terme de la somme se trouvant dans le premier membre de cette égalité. On doit prendre la racine dans (51.39) pour laquelle

$$\beta\alpha\,(u^0_{xy}-u^0_{xx}v^0_{xy}/v^0_{xx})\equiv-\varkappa^2<0,$$

afin que u soit maximal pour $s=0$.

En vertu de (51.39) et (51.34) on doit avoir sur le segment AA' à proximité de z_0:

$$w=u_0+iv_0-\varkappa^2s^2=w_0-\varkappa^2s^2.$$

A proximité de z_0 sur la droite AA', la variation du facteur $e^{Nw}=$ $=e^{N(w_0-\varkappa^2s^2)}$ en fonction de s se présente sous la forme d'une courbe de Gauss qui est d'autant plus pointue que N est grand. Lorsque N est grand, on peut se limiter en intégrant à un segment aussi petit que l'on veut autour de z_0. On peut montrer que les autres parties de l'intégrale apportent des contributions qui décroissent exponentiellement lorsque N augmente. Par conséquent, lorsque $N\to\infty$

$$J=\int F(z)\,e^{N(w_0-\varkappa^2s^2)}(\alpha+i\beta)\,ds.$$

On peut faire sortir $F(z)$ de sous le signe d'intégration en le prenant pour la valeur

$$z=z_0,\quad \text{i.e.}\quad s=0;$$

alors

$$J=F(z_0)\,e^{Nw_0}(\alpha+i\beta)\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}e^{-N\varkappa^2s^2}\,ds.$$

En posant $\sqrt{N}\varkappa s=\xi$, on a

$$J=\frac{F(z_0)\,e^{Nw_0}}{\sqrt{N}}\,\frac{(\alpha+i\beta)}{\varkappa}\int_{-\sqrt{N}\varkappa\varepsilon}^{+\sqrt{N}\varkappa\varepsilon}e^{-\xi^2}\,d\xi.$$

Lorsque N augmente, les limites tendent vers $\pm\infty$ et on obtient l'expression asymptotique

$$J = \frac{\alpha + i\beta}{\varkappa} \sqrt{\frac{\pi}{N}}\, F(z_0)\, s^{Nw(z_0)}.$$

Pour le logarithme de J on a

$$\ln J = Nw(z_0) + O(\ln N).$$

§ 52. Gaz parfait régi par la statistique de Bose-Einstein

Considérons un gaz parfait régi par la statistique de Bose, dont les particules ont, à la différence des photons considérés au § 48, une masse du repos *non nulle*. Pour ce gaz le nombre de particules est *constant*. Ce problème peut être résolu par le même procédé que le problème du gaz de Fermi (cf. § 51).

L'état du gaz est donné par les nombres $n_1, n_2, \ldots$ de particules se trouvant dans des états d'énergies $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$

La probabilité de cet état est

$$W(n_1, n_2, \ldots) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\Omega(n_1, n_2, \ldots), \tag{52.1}$$

$$E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k,$$

avec $\Omega = 1$ (§ 46) pour toutes les valeurs $n_1, n_2, \ldots$ vérifiant la condition

$$\sum_k n_k = N. \tag{52.2}$$

Comme dans le cas du gaz de Fermi, il suffit de trouver la somme statistique

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} e^{-E/\Theta} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots, \tag{52.3}$$

où $q_k = e^{-\varepsilon_k/\Theta}$. Le nombre moyen de particules occupant l'état ε_k s'exprime en fonction de cette somme selon (51.4):

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k}. \tag{52.4}$$

Introduisons le facteur

$$\delta_{0,\,(\sum n_k - N)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(\sum n_k - N)\varphi}\, d\varphi,$$

qui est égal à l'unité pour les ensembles de nombres n_k vérifiant (52.2) et à zéro pour les ensembles n_k ne vérifiant pas cette condition.

On peut écrire alors la somme statistique sous la forme

$$Z=\frac{1}{2\pi}\sum_{n_1,\,n_2,\,\ldots}^{\infty} q_1^{n_1}q_2^{n_2}\ldots\int_0^{2\pi} e^{i\varphi(\sum n_k-N)}\,d\varphi. \tag{52.5}$$

On doit sommer sur chaque n_k de 0 à ∞ (dans le cas du gaz de Fermi on ne sommait que sur $n_k = 0, 1$). Lors de la sommation il est inutile de tenir compte de (52.2) puisque cette égalité se trouve vérifiée automatiquement du fait de l'introduction du facteur $\delta_{0,(\Sigma n_k-N)}$.

En sommant dans (52.5) sous le signe d'intégration, on trouve

$$Z=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi}\prod_k \frac{1}{1-q_k e^{i\varphi}}\,d\varphi=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{iNw}\,d\varphi,$$

où

$$w=-i\varphi-\frac{1}{N}\sum_k \ln(1-q_k e^{i\varphi}).$$

Appliquons, comme au § 51, le théorème sur la valeur asymptotique de l'intégrale ; on obtient alors

$$\ln Z=Nw(\varphi_0). \tag{52.6}$$

On trouve φ_0 à partir de la condition

$$w'(\varphi_0)=i\left\{-1+\frac{1}{N}\sum\frac{q_k e^{i\varphi_0}}{1-q_k e^{i\varphi_0}}\right\}=0. \tag{52.7}$$

En posant $i\varphi_0=\zeta/\Theta$ il vient

$$\ln Z=Nw\left(\frac{\zeta}{i\Theta}\right)=-\frac{N\zeta}{\Theta}-\sum_k \ln(1-q_k e^{\zeta/\Theta}), \tag{52.8}$$

et l'équation (52.2) s'écrit maintenant comme suit :

$$\sum\frac{1}{q_k e^{\zeta/\Theta}-1}=N \tag{52.9}$$

ou

$$\sum\frac{1}{e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta}-1}=N.$$

A l'aide de (52.4) on trouve le nombre moyen de particules se trouvant dans le k-ième état :

$$\bar{n}_k=q_k\frac{\partial\ln Z}{\partial q_k}=N\left\{\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta=\text{const}}+\frac{\partial w}{\partial\zeta}\frac{\partial\zeta}{\partial q_k}\right\}=$$

$$=N\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta=\text{const}}=\frac{q_k e^{\zeta/\Theta}}{1-q_k e^{\zeta/\Theta}}=\frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\zeta)/\Theta}-1}.$$

C'est la *distribution de Bose-Einstein.* L'énergie libre est égale à

$$\Psi = -\Theta \ln Z = N\left[\zeta + \frac{\Theta}{N}\sum_k \ln\{1 - e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta}\}\right].$$

Il est facile de s'assurer que la pression est liée à l'énergie par la même relation

$$\bar{p}V = \frac{2}{3}\bar{E}.$$

Aux températures élevées la distribution de Bose coïncide avec la distribution classique. Dans le cas d'un gaz de molécules, les écarts par rapport à la distribution classique sont faibles et sont presque toujours dépassés par les interactions mutuelles des molécules.

A propos des applications des statistiques de Fermi et de Bose on doit faire les remarques suivantes. Il a été indiqué au § 46 qu'on bâtit la mécanique quantique d'un grand nombre de particules en imposant que la fonction d'onde du système soit symétrique ou antisymétrique; on est alors conduit aux statistiques de Bose-Einstein et de Fermi. Au chapitre 4, où on appliquait la statistique quantique au modèle d'un cristal, on n'a pas utilisé explicitement ni le principe de Pauli ni la symétrie des fonctions d'onde, et cependant on a obtenu des résultats justes. Cela tient à ce qu'en utilisant le modèle de corps solide et la méthode d'étude indiqués, ces principes étaient implicitement vérifiés.

En effet, on y considérait les *petites vibrations* des particules du réseau cristallin autour de leur position d'équilibre et on ne tenait compte que d'un *seul état* correspondant à la localisation de chaque particule près d'un certain nœud du réseau, qui exécute des vibrations autour de ce nœud. Si on repère les particules, leurs permutations permettent d'obtenir en tout $N!$ états équivalents et ayant la même énergie.

Si on s'était placé au point de vue de l'individualisation des particules, on aurait dû admettre que chaque état était $N!$ -multiple, le résultat n'en serait pas affecté, puisque tous les termes de la somme statistique auraient alors un facteur commun. Dans le cas où le cristal serait formé de particules régies par la statistique de Bose-Einstein ou par celle de Fermi, on doit remplacer ces $N!$ états par un seul état décrit par une fonction d'onde qui est une combinaison symétrique [Bose-Einstein, formule (46.8)] ou antisymétrique (Fermi, formule (46.9)] des fonctions d'onde de tous ces états. Ainsi, quoiqu'on doive tenir compte d'un état du système (symétrique ou antisymétrique) autre que celui dont il a été initialement question (qui correspondait à une certaine distribution des particules parmi les nœuds du réseau), la multiplicité avec laquelle il faut tenir compte de l'état de chaque énergie reste la même (égale à l'unité). Or, c'est la seule chose qui importe pour la valeur de la somme statistique et toutes nos conclusions.

CHAPITRE 6

LE MOUVEMENT BROWNIEN. QUELQUES QUESTIONS GÉNÉRALES DE LA CINÉTIQUE STATISTIQUE

§ 53. Le mouvement brownien

R. Brown observa, en 1827, que les particules microscopiques et ultramicroscopiques (particules colloïdales) en suspension dans un liquide, sont animées de mouvements désordonnés et incessants. De nombreuses études expérimentales *) ont montré que ce mouvement n'est soumis à aucune influence extérieure que son intensité augmente avec la température et dépend des dimensions des particules et de la viscosité du liquide. Plus les particules sont fines, et plus la viscosité du liquide est faible, plus le mouvement des particules est intense. On observe le même phénomène dans le cas de particules en suspension dans un gaz, ou dans celui des particules composant la fumée du tabac.

Dans ce phénomène, on observe le mouvement d'agitation thermique des particules en suspension.

C'est de ce point de vue que A. Einstein et M. Smoluchowski élaborèrent une théorie quantitative du phénomène, dont les traits essentiels furent ultérieurement confirmés par des expériences. Par la suite, on découvrit plusieurs autres phénomènes analogues au mouvement brownien: fluctuations du courant électrique dans les conducteurs, vibrations du miroir d'un galvanomètre suspendu à un fil élastique au sein d'un gaz, ainsi que d'autres phénomènes dont il a été fait mention au chapitre 3. En fait, dans tous ces phénomènes, on a affaire à des fluctuations déterminées par le mouvement d'agitation thermique. Dans l'étude de ces phénomenes, c'est le caractère de la variation dans le temps de ces fluctuations qui nous intéresse.

Dans la théorie des phénomènes de ce genre, on considère que les processus qui se déroulent dans le système sont « aléatoires », et on étudie ces derniers par des méthodes statistiques. Les méthodes statistiques utilisées dans la théorie de ces phénomènes sont le développement des méthodes données dans les travaux d'Einstein

*) On trouve une revue des données expérimentales in Smoluchowski M., Ann. d. Physik, 21, 756, 1906; Perrin J., Ann. de chim. et de phys., 18, 5, 1909; Perrin J., *Les atomes*, Paris, 1948.

et de Smoluchowski. La théorie du mouvement brownien (et des phénomènes analogues, mais plus complexes) se fonde sur l'idée que la particule est soumise à des *chocs désordonnés* de la part des molécules du milieu environnant. L'action de ces chocs, et l'action systématique que le milieu exerce sur la particule en mouvement (frottement) font que la valeur moyenne (valeur statistique) de l'énergie cinétique de son mouvement de translation est égale à (3/2) kT (i.e. à la valeur que fournit la loi de l'équipartition entre les degrés de liberté pour l'énergie cinétique correspondant aux coordonnées du centre de masse de la particule).

Voyons d'abord comment le déplacement des particules browniennes évolue dans le temps. Considérons le déplacement des particules au cours d'un temps suffisamment long, pour que la force que les molécules environnantes exercent sur la particule considérée change plusieurs fois de direction. Dans le cas d'une particule entourée de gaz, ce temps doit être beaucoup plus grand que l'intervalle de temps séparant deux chocs successifs de la particule avec les molécules gazeuses.

Analysons le cas unidimensionnel du mouvement brownien [i.e. la projection de ce mouvement sur une direction donnée que l'on confond avec l'axe des x], et évaluons le déplacement moyen de la particule et le carré de ce déplacement au cours d'un intervalle de temps donné. Il importe de préciser qu'ici (et dans ce qui suit) on entend par « valeur moyenne » (de même que par « probabilité ») non pas la moyenne temporelle, mais la *moyenne sur un ensemble de particules.*

Pour des intervalles de temps suffisamment longs, on peut admettre que les déplacements que subit la particule au cours de deux intervalles de temps distincts sont *statistiquement indépendants.* Grâce à cette hypothèse, on arrive à établir la dépendance du carré moyen du déplacement avec le temps. Considérons d'abord le cas où aucune force extérieure (par exemple la force de pesanteur) n'agit sur la particule ; dans ce cas, les déplacements de la particule dans tous les sens sont équiprobables.

Soient $s = x$ le chemin parcouru au cours du temps $(0, t)$; $s_1 = x_1$ le chemin parcouru au cours du temps $(0, t_1)$, avec $t_1 < t$; $s_2 = x - x_1$ le chemin parcouru au cours du temps $(t - t_1)$.

Comme s_1 et s_2 sont statistiquement indépendants, et les déplacements positifs et négatifs sont équiprobables $\overline{s} = \overline{s_1} = \overline{s_2} = 0$, nous avons $\overline{s_1 s_2} = \overline{s_1}\,\overline{s_2} = 0$, et par suite

$$\overline{s^2} = \overline{(s_1 + s_2)^2} = \overline{s_1^2} + 2\overline{s_1 s_2} + \overline{s_2^2} = \overline{s_1^2} + \overline{s_2^2}.$$

Introduisons les notations $\overline{s^2} = \varphi(t)$ et $\overline{s_1^2} = \varphi(t_1)$, $\overline{s_2^2} = \varphi(t - t_1)$. On obtient alors l'équation fonctionnelle

$$\varphi(t) = \varphi(t_1) + \varphi(t - t_1)$$

qui a pour solution

$$\varphi(t) = \overline{x^2} = \overline{s^2} = 2Dt, \tag{53.1}$$

où D est une constante [31]. Le trait caractéristique de la relation (53.1) est que le carré moyen du déplacement est proportionnel à la première puissance du temps.

Notons que les fonctions aléatoires dont les variations au cours d'intervalles de temps différents sont, à l'instar de celles de la fonction $\varphi(t)$, statistiquement indépendantes, jouent un rôle de premier plan dans la théorie des processus aléatoires. Nous les nommerons *fonctions aléatoires à variations statistiquement idépendantes.*

Il est évident que la notion de mouvement brownien que nous venons d'énoncer n'est valable que pour des intervalles de temps qui ne sont pas trop petits. En effet, si on pouvait poser t aussi petit qu'on le voudrait, on dervait admettre l'existence de vitesses infiniment grandes. En effet, le carré moyen de la vitesse est égal à

$$\lim_{t\to 0} \frac{\overline{s^2}}{t^2} = \lim \frac{2D}{t} = \infty.$$

Examinons de plus près le problème du mouvement brownien, afin d'établir de quelle manière les déplacements de la particule dépendent des propriétés du milieu environnant et de la particule elle-même. Ecrivons d'abord l'équation du mouvement de la particule, soumise, d'une part, aux forces exercées par le milieu environnant et, d'autre part, aux forces extérieures, la force de pesanteur par exemple. Les forces exercées par le milieu environnant peuvent être divisées en partie systématique, la force de frottement, et en partie aléatoire représentant les fluctuations de cette force d'interaction du milieu avec la particule et dont la valeur moyenne est égale à zéro. Comme plus haut, on ne considérera que le déplacement de la particule pendant des intervalles de temps suffisamment longs, en négligeant les très faibles vibrations de la particule. On peut alors utiliser l'expression de la force de frottement valable dans le cas d'un déplacement à vitesse constante, ce qui revient à considérer que la force de frottement est proportionnelle à la vitesse; sa composante x est égale à $-h\dot{x}$, h étant le coefficient de frottement *).

*) On admet donc qu'on a affaire à la loi de résistance caractéristique de l'écoulement *laminaire* des liquides. Il est facile de s'assurer que, dans le cas du mouvement brownien, la condition d'écoulement laminaire dans le liquide (petit nombre de Raynolds) est vérifiée. En effet, le nombre de Raynolds est égal à

$$\mathrm{Re} = \rho a v/\eta.$$

En prenant pour vitesse v la valeur de la vitesse thermique quadratique moyenne (ce qui implique qu'on tienne compte des moindres vibrations de la particule), on a $v \sim \sqrt{kT/a^3\rho_1}$, où ρ_1 est la densité de la substance dont est constituée la

Lorsqu'on traite le problème pour le cas de ce déplacement moyen, on peut négliger la force d'inertie $-m\ddot{x}$. L'équation du mouvement de la particule s'écrit alors

$$-h\dot{x} + f + X = 0. \tag{53.2}$$

X désigne ici la composante de la force extérieure, qui dépend de la position de la particule, f est la partie aléatoire de l'action exercée sur la particule par les molécules environnantes. A tout instant, la valeur moyenne de f est égale à zéro :

$$\overline{f} = 0. \tag{53.3}$$

La grandeur f change souvent de sens.

Considérons le mouvement brownien d'une particule soumise à l'action d'une force extérieure quasi élastique $X = -\alpha x$. Le cas du mouvement brownien libre en découle, si l'on pose $\alpha = 0$. L'équation du mouvement s'écrit maintenant

$$\dot{x} + \sigma x = \frac{f}{h}, \text{ où } \sigma = \frac{\alpha}{h}.$$

Cette équation a pour solution

$$x = x_0 e^{-\sigma t} + \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t f(\vartheta)\, e^{\sigma\vartheta}\, d\vartheta, \tag{53.4}$$

où x_0 est la valeur de la coordonnée x pour $t = 0$.

En désignant par $F(t)$ l'impulsion de la force $f(t)$, i.e.

$$F(t) = \int_0^t f(\vartheta)\, d\vartheta,$$

on peut récrire l'équation (53.4) sous la forme

$$x - x_0 e^{-\sigma t} = \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t e^{\sigma\vartheta}\, dF(\vartheta). \tag{53.5}$$

---

particule. C'est pourquoi

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho}{\eta\sqrt{\rho_1}} \frac{\sqrt{kT}}{\sqrt{a}}.$$

Ici dans le système C.G.S. on a pour l'eau $\eta/\rho \sim 10^{-2}$, $\rho \sim \rho_1 \sim 1$, $kT \sim 10^{-13}$, de sorte que

$$\mathrm{Re} \approx 3\cdot 10^2 \cdot 10^{-7}/\sqrt{a} \approx 3\cdot 10^{-5}/\sqrt{a}.$$

Ainsi donc, même pour $a \sim 10^{-8}$ cm (dimensions moléculaires) on obtient

$$\mathrm{Re} \sim 3\cdot 10^{-1},$$

et la condition d'écoulement laminaire est vérifiée.

Ici $dF(\vartheta) = f(\vartheta)d\vartheta$ est l'impulsion de la force f pendant l'intervalle de temps $d\vartheta$. On admettra par hypothèse que ces impulsions rapportées à des intervalles de temps différents, sont *statistiquement indépendantes.*

On admet donc que l'impulsion de la force $f(\vartheta)$ est, tout comme le déplacement de la particule dans le cas du modèle simplifié envisagé plus haut, une fonction aléatoire à variation statistiquement indépendante. L'impulsion moyenne rapportée à un intervalle de temps quelconque est égale à zéro: $\overline{\Delta F} = 0$; le produit moyen des impulsions pour deux intervalles de temps distincts est également nul:

$$\overline{\Delta F_1 \Delta F_2} = 0. \tag{53.6}$$

Il en découle (exactement comme dans le cas du déplacement s, cf. p. 368) que le carré moyen de l'impulsion ΔF, pendant l'intervalle de temps Δt, est égal à

$$\overline{\Delta F^2} = 2B\Delta t, \tag{53.7}$$

où B est une constante.

En l'absence de forces extérieures, i.e. $\sigma = 0$, le déplacement $x - x_0$ est simplement égal à $F(t)/h$, et

$$\overline{(x - x_0)^2} = \frac{\overline{F(t)^2}}{h^2} = \frac{2Bt}{h^2}. \tag{53.8}$$

Notons encore que, d'après les considérations ci-dessus, la fonction $F(t)$ *n'a pas de dérivée*, de sorte que la fonction $f(t)$ figurant dans l'équation (53.2) n'a pas de sens. Cette équation n'a donc qu'une signification symbolique. Mais l'équation (53.5) qui remplace (53.2) conserve sa signification dans le cas envisagé ici. (En toute rigueur, on doit considérer les intégrales qui y figurent comme des *intégrales de Stiltjels.*)

En calculant la moyenne de (53.5) sur les coordonnées et en prenant en considération que $d\overline{F} = 0$, on obtient

$$x = x_0 e^{-\sigma t}.$$

Nous voyons qu'en moyenne le déplacement de la particule tend exponentiellement vers zéro. Ceci résulte de l'action de la force quasi élastique et de la force de frottement (comme on ne tient pas compte de l'inertie, les vibrations autour de la position d'équilibre n'apparaissent pas). Il doit bien en être ainsi, puisque l'action systématique produite par les chocs des molécules de liquide contre la particule brownienne figure, dans les formules, sous la forme du terme à frottement, tandis que la partie désordonnée de l'action est, en moyenne, nulle.

Elevant (53.5) au carré et prenant la moyenne, on obtient

$$\overline{(x-x_0e^{-\sigma t})^2}=\frac{e^{-2\sigma t}}{h^2}\int_0^t\int_0^t e^{\sigma(\vartheta+\vartheta')}\,\overline{dF(\vartheta)\,dF(\vartheta')},$$

où le carré de l'intégrale est écrit sous forme d'une intégrale double, et la moyenne est prise sous le signe d'intégration. En vertu de (53.6), sous le signe d'intégration ne subsistent que les éléments se rapportant à des intervalles de temps $d\vartheta$ et $d\vartheta'$ qui coïncident. En utilisant (53.7), on peut mettre ce résultat sous la forme

$$\overline{(x-x_0e^{-\sigma t})^2}=\frac{2Be^{-2\sigma t}}{h^2}\int_0^t e^{2\sigma\vartheta}\,d\vartheta=\frac{B\,(1-e^{-2\sigma t})}{\alpha h}. \tag{53.9}$$

Il résulte de cette équation que pour $t\to\infty$, la valeur du carré moyen de l'écart x, par rapport à la position d'équilibre, tend vers

$$\overline{x^2}=\frac{B}{\alpha h}. \tag{53.10}$$

Il est naturel d'identifier cette valeur limite avec la valeur moyenne x^2 qui correspond à l'équilibre thermodynamique *). En appliquant le théorème de l'équipartition, nous obtenons pour cette dernière valeur moyenne

$$\frac{1}{2}\alpha\overline{x^2}=\frac{1}{2}kT,\qquad \overline{x^2}=\frac{kT}{\alpha}. \tag{53.11}$$

En identifiant (53.10) à (53.11), nous trouvons

$$B=hkT. \tag{53.12}$$

La grandeur B, caractérisant l'intensité des poussées exercées par les molécules environnantes sur la particule considérée, ne dépend pas de la grandeur α caractérisant les forces extérieures. La grandeur B possède donc toujours la même valeur, que les forces extérieures s'exercent ou ne s'exercent pas. En portant (53.12) dans (53.9) on trouve

$$\overline{(x-x_0e^{-\sigma t})^2}=\frac{kT}{\alpha}\,(1-e^{-2\sigma t}). \tag{53.13}$$

Examinons le cas où les forces extérieures sont absentes. Nous devons donc passer à la limite pour $\alpha=0$. On a alors $\sigma=0$ et

$$\lim\frac{1-e^{-2\sigma t}}{\alpha}=\frac{1}{h}\lim\frac{1-e^{-2\sigma t}}{\sigma}=\frac{2}{h}\,t.$$

Par conséquent, pour le mouvement brownien libre

$$\overline{x^2}=\frac{2kT}{h}\,t, \tag{53.14}$$

*) Cette assertion importante sera examinée en détail aux §§ 54, 60.

de sorte que le coefficient de diffusion D est égal à

$$D = \frac{kT}{h}. \tag{53.15}$$

C'est la *formule d'Einstein* exprimant le lien existant entre le coefficient de diffusion D et le coefficient de frottement h.

Dans le cas du mouvement brownien de particules sphériques dans un liquide, le coefficient de frottement peut être exprimé par la *formule de Stokes* déduite de l'hydrodynamique des liquides visqueux *) :

$$h = 6\pi a\eta, \tag{53.16}$$

où a est le rayon de la particule et η la viscosité du liquide. On arrive alors à la relation

$$D = \frac{kt}{6\pi a\eta}. \tag{53.17}$$

Il découle de cette formule l'accroissement de l'intensité du mouvement brownien avec l'élévation de la température et la diminution des dimensions des particules, ainsi que son indépendance de la masse des particules. La formule de Stokes ne peut être utilisée pour le mouvement borwnien dans les gaz, quand les dimensions des particules sont petites devant la longueur du libre parcours des molécules de gaz, dans ce cas, le coefficient de frottement peut être déduit de la théorie cinétique des gaz **).

On déduit facilement de (53.14) l'expression du carré moyen de la distance $\overline{r^2}$ dont se déplace la particule au bout d'un temps t. Par raison de symétrie et en vertu de (53.14), il est évident que

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = 2Dt,$$

d'où

$$\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 6Dt.$$

Cette dernière formule a été maintes fois vérifiée expérimentalement.

Il importe de remarquer que dans la théorie de tous les phénomènes analogues au mouvement brownien, on voit apparaître des relations analogues à (53.12). Dans le cas des gaz, on peut établir cette relation par un calcul direct de la force de frottement, fondé sur la différence entre le nombre de chocs des molécules environnantes contre la particule, de part et d'autre de celle-ci, et l'évaluation

*) Voir, par exemple, Planck M., *Einfurung in der theoretische Physik*, t. II; Kotchine N. E., Kibel I. A., Rozé N. V., *Hydromécanique théorique*, Moscou, Gostekhizdat, 1948, partie II, § 23 (en russe).

**) Voir, par exemple, Herzfeld K., *Kinetische theorie der Materie*; Lorentz H. A., *Les théories statistiques en thermodynamique*, 1916.

des fluctuations de l'impulsion des chocs, en tenant compte des fluctuations du nombre de ces derniers. Cette relation étant requise pour que puisse agir la loi de l'équipartition, elle doit toujours être vérifiée, à condition que le mouvement brownien se produise dans un système se trouvant à l'état d'équilibre thermodynamique. Ainsi, par exemple, si la particule brownienne est chargée, elle sera soumise non seulement aux chocs des molécules du milieu, mais encore aux forces électromagnétiques exercées par le rayonnement d'équilibre dont la présence est inéluctable. L'impulsion ΔF que reçoit la particule au cours d'un temps Δt, est égale à la somme de l'impulsion ΔF_s, provenant des chocs et de l'impulsion ΔF_e, provenant du rayonnement, de sorte que $\Delta F = \Delta F_s + \Delta F_e$. Comme ces deux actions sont indépendantes l'une de l'autre, le carré moyen de ΔF est égal à $\overline{\Delta F^2} = \overline{\Delta F_s^2} + \overline{\Delta F_e^2}$.

En posant, comme ci-dessus, $\overline{\Delta F_s^2} = 2B_s\Delta t$, $\overline{\Delta F_e^2} = 2B_e\Delta t$, on obtient $B = B_s + B_e$. Si la particule n'est pas chargée, on peut négliger l'action exercée par le rayonnement ambiant et seul le terme B_s subsiste alors. D'après (53.12), B_s est lié au coefficient de frottement h_s par la relation

$$B_s = h_s kT.$$

Si la particule se déplace dans le vide, sous la seule action du rayonnement, on ne tient compte que de B_e. Dans ce cas, aussi la particule est inéluctablement soumise à une force analogue au frottement dont le coefficient est h_e, et

$$B_e = h_e kT.$$

Lorsque la particule est soumise à l'action simultanée de ces deux forces, le coefficient de frottement $h = h_s + h_e$. La relation $B = hkT$ est alors vérifiée en vertu de (53.12) et de l'égalité $B = B_s + B_e$, quoique l'évolution du processus dans le temps diffère en général de celle que l'on observe lorsque l'on considère une seule de ces deux actions.

§ 54. Méthodes générales de la théorie statistique de l'évolution temporelle des processus. Chaînes de Markov. Equation d'Einstein-Fokker

La notion de *chaînes de Markov* joue un rôle essentiel dans la théorie de la cinétique statistique, ainsi que dans le cas particulier de la théorie du mouvement brownien. En théorie des probabilités, la notion de chaîne (discrète) de Markov *) prend la signification

suivante. Supposons qu'un système se trouve dans l'un des n états que l'on désignera par les numéros 1, 2, 3, . . ., n, et que l'on puisse observer son état à des intervalles de temps déterminés, par exemple une fois par seconde, aux instants $t = 0, 1, 2, \ldots$ Au cours du temps, le système peut passer d'un état à un autre. La suite d'états dans lesquels le système peut se trouver au cours du temps, constitue une chaîne de Markov, quand la probabilité pour qu'à la t-ième observation ce système se trouve dans la k-ième état, est complètement déterminée si l'on indique l'état (le l-ième par exemple) dans lequel se trouvait le système lors d'une observation précédente, faite à un instant $t_0 < t$. On peut écrire cette probabilité sous la forme $w(t_0, l; t, k)$ et l'appeler *probabilité de passage* de l'état l à l'état k pendant l'intervalle de temps compris entre t_0 et t. Il s'ensuit que cette probabilité de passage ne dépend pas des états dans lesquels se trouvait le système avant l'instant t_0.

On peut étendre la notion de chaîne de Markov aux cas où l'état du système peut être déterminé à des instants aussi rapprochés qu'on le veut (t est alors un paramètre continu), et où l'état du système se trouve déterminé lorsqu'on connaît les paramètres $x_1, x_2, \ldots, x_n$ continuellement variables. Dans les problèmes qui nous concernent, une partie de ces paramètres peut caractériser la position du système, et une autre partie, les vitesses de celui-ci. Dans ce qui suit on écrira souvent, pour alléger l'écriture, un seul paramètre x. Une suite d'états successifs ainsi définis forme une chaîne de Markov, si l'on peut définir la probabilité $w(t_0, x_0; t, x)\,dx$ de passage de l'état x_0, dans lequel le système se trouvait à l'instant t_0, à des états dans lesquels x se trouve, à l'instant t, entre x et $x + dx$, cette probabilité étant complètement déterminée par la donnée de x_0 à un instant t_0.

Si l'on considère la succession temporelle des états d'un système comme une chaîne de Markov, la connaissance exacte de l'état initial permet de déterminer, aux instants ultérieurs, la probabilité de l'état du système (il s'agit de la probabilité d'un état, et non pas de l'état lui-même, comme cela se produit en mécanique).

Il va de soi qu'on comprend le mot « probabilité » dans le sens de sa définition « physique » (cf. § 3). On considère que les valeurs possibles de l'état du système, à l'instant t, forment un « collectif » et que la probabilité $w\,dx$ représente le nombre relatif de réalisations, au sein de ce collectif, d'états $(x, x + dx)$. On précisera au § 60 le lien existant entre la probabilité d'états ainsi définie et les moyennes temporelles.

---

* Voir Markov A. A., *Calcul des probabilités*, 4ième édition, M., Gosizdat, 1924 (en russe); le complément « Cas remarquable des épreuves liées en une chaîne ». L'exposé des chaînes discrètes à propos des problèmes physiques voir in: Mieses R., *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, § 16. [Gnédenko B. V., *Cours de la théorie des probabilités*, 5ième édition, M., Naouka, 1969 (en russe).]

Dans le cas d'une grandeur aléatoire x, on peut arriver à la notion de chaîne continue de Markov de la façon suivante. Supposons que la grandeur $x(t)$, pour tout $t > t_0$, peut être représentée comme une fonction de x_0 et de $\alpha = \alpha(t_0, t)$, i.e.

$$x = \varphi(x_0, \alpha), \tag{54.1}$$

α étant une grandeur aléatoire [on suppose connue sa loi de distribution $w(t_0, t; \alpha)\, d\alpha$] dépendant de l'intervalle (t_0, t), les valeurs de α correspondant à des intervalles de temps (t_0, t) différents étant *statistiquement indépendantes l'une de l'autre*. La distribution des probabilités étant donnée pour α, on connaît aussi la distribution des probabilités pour x lorsque x_0 est donné, i.e. la probabilité de transition (qui dépend de t_0, x_0, t). On notera que si les valeurs de α correspondant à des intervalles de temps différents, n'étaient pas statistiquement indépendantes, les quantités $x(t)$ ne formeraient plus une chaîne de Markov, puisque, en indiquant la valeur $x = x_1$ correspondant à l'instant $t_1 < t_0$, on fixe la valeur $\alpha_1 = \alpha(t_1, t_0)$, et, comme α et α_1 sont liés l'un à l'autre, on change la probabilité $w_{\alpha_1}(t_0, t, \alpha)\, d\alpha$ qui dépend alors de α_1. Ainsi, dans ce dernier cas, la connaissance de x_0 ne détermine pas complètement la probabilité de transition, puisqu'elle dépend des états antérieurs.

La suite des valeurs que prend la coordonnée d'une particule brownienne dans le cadre de la théorie exposée ci-dessus, constitue une chaîne de Markov. En effet, d'après (53.5), x peut être écrit sous une forme analogue à (54.1), à savoir:

$$x = x_0 e^{-\sigma t} + \alpha(0, t), \tag{54.2}$$

où

$$\alpha(0, t) = \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t e^{\sigma\vartheta}\, dF(\vartheta)$$

est une grandeur aléatoire. Comme les $dF(t)$ correspondant à des intervalles de temps distincts sont statistiquement indépendants, les grandeurs α le sont aussi pour des intervalles de temps distincts, par exemple pour $(0, t)$ et (t', t'') avec $0 < t \leqslant t' < t''$. Conformément à ce qui a été dit plus haut, l'existence d'une chaîne de Markov en découle pour x.

Il s'ensuit que si l'on considère, dans la théorie du mouvement brownien, la suite des états d'une particule comme une chaîne de Markov, on admet *ipso facto* que les poussées que subit la particule à des instants différents, sont statistiquement indépendantes.

Il est évident que les chaînes de Markov ne représentent pas le schéma le plus général qui soit d'un processus aléatoire. Néanmoins,

en physique statistique, on assimile généralement les processus aléatoires à des processus formant des chaînes de Markov. Dans de nombreux cas, on arrive à représenter un processus sous la forme d'une chaîne de Markov, en introduisant des paramètres supplémentaires caractérisant l'état du système à un instant donné, par exemple en caractérisant l'état d'un système non seulement par ses coordonnées, mais encore par les vitesses de ce dernier.

La densité de probabilité de transition $w(t_0, x_0; t, x)$, pour une chaîne de Markov, satisfait à l'équation intégrale de Smoluchowski *):

$$w(t_0, x_0; t+\tau, x) = \int w(t_0, x_0; t, z)\, w(t, z; t+\tau, x)\, dz, \tag{54.3}$$

l'intégration étant étendue à tout le domaine de variation de la grandeur x (ou bien de toutes les grandeurs $x_1, x_2, \ldots, x_n$, s'il y a plusieurs paramètres). En effet, la probabilité de transition de l'état x_0 à l'état $(x, x+dx)$, au cours de l'intervalle de temps $(t_0, t+\tau)$, est égale à la somme des produits des probabilités de transition de x_0 à un état quelconque $(z, z+dz)$, au cours de l'intervalle de temps (t_0, t), puis de ce dernier état à l'état $(x, x+dx)$, au cours de l'intervalle de temps $(t, t+\tau)$.

D'autre part, on a évidemment

$$\int w(t_0, x_0; t, x)\, dx = 1. \tag{54.4}$$

Lorsque la probabilité de transitions ne dépend que de la différence $t - t_0$, i.e.

$$w(t_0, x_0; t, x) = w(x_0, t-t_0, x),$$

on peut dire que le processus aléatoire est *homogène dans le temps*. Ceci se réalise toujours dans les problèmes concernant les fluctuations d'un système, quand les conditions extérieures sont stationnaires, notamment dans le cas de l'équilibre thermique. Si, pour $t \to \infty$, la probabilité de transition tend vers une certaine limite

$$\lim_{t\to\infty} w(x_0, t, x) = w(x),$$

ne dépendant pas de l'état initial du système, on dit qu'il existe une *probabilité limite* ou *stationnaire*.

---

*) Voir Smoluchowski M., Ann. d. Physik, 21, 756, 1906. La théorie mathématique de ces problèmes a été développée in: Kolmogorov A. N., *Méthodes analytiques de la théorie des probabilités*, Ouspekhi Mat. Naouk, 1938, n° 5, p. 5 (en russe).

La probabilité limite vérifie l'équation ci-dessous, qui se déduit de (54.3) par le passage à la limite, pour $t \to \infty$:

$$w(x) = \int w(z)\, w(z, \tau, x)\, dz. \tag{54.5}$$

On peut aussi déterminer la probabilité d'un état à un instant t, connaissant, pour l'instant t_0, non pas l'état initial lui-même, mais sa probabilité

$$w_0(x_0)\, dx_0,$$

i.e. la probabilité de valeurs déterminées de x_0. La probabilité recherchée est évidemment égale à

$$w(t, x) = \int w_0(x_0)\, w(t_0, x_0;\ t, x)\, dx_0 \tag{54.6}$$

et, comme il est facile de s'en assurer, en multipliant (54.3) par $w_0(x_0)\, dx_0$ et en intégrant, vérifie l'équation

$$w(t + \tau, x) = \int w(t, z)\, w(t, z;\ t + \tau, x)\, dz. \tag{54.7}$$

Pour $t = 0$, on trouve

$$w(0, x) = w_0(x), \tag{54.8}$$

et pour $t \to \infty$, $w(t, x)$ tend vers la probabilité stationnaire $w(x)$ (à condition que celle-ci existe). Si la distribution de $w_0(x_0)$ est stationnaire à l'instant initial : $w_0(0, x_0) = w(x_0)$, en vertu de (54.4), elle restera stationnaire à tout instant ultérieur.

En faisant certaines hypothèses concernant les probabilités de transition, on peut ramener la solution de l'équation intégrale de Smoluchowski (54.3) à celle d'une équation aux dérivées partielles, dite *équation d'Einstein-Fokker*. Considérons le cas unidimensionnel où l'état du système est défini par un seul paramètre x, et faisons les suppositions suivantes *). Supposons, premièrement, que le processus évolue de telle façon qu'il existe des limites finies :

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{z - x}}{\tau} = \lim \frac{1}{\tau} \int (z - x)\, w(t, x;\ t + \tau, z)\, dz = A(t, x), \tag{54.9}$$

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{(z - x)^2}}{\tau} = \lim \frac{1}{\tau} \int (z - x)^2\, w(t, x;\ t + \tau, z)\, dz = \\ = 2B(t, x). \tag{54.10}$$

La quantité $A(t, x)$ donne la vitesse moyenne de la *variation systématique* de x, tandis que la quantité $B(t, x)$ caractérise l'intensité

*) La démonstration (simplifiée) a été empruntée à : Kolmogorov A. N., *Méthodes analytiques*, Ouspèkhi Mat. Naouk, 1938, n° 5, §§ 13 et 14 (en russe). Kolmogorov démontre que la première hypothèse (54.10) découle en général de la seconde (54.11).

des *poussées* *). Ces quantités sont les deux caractéristiques du processus considéré. On a donc supposé que $\overline{(z-x)^2} = \overline{\Delta x^2}$ était proportionnel à τ, pour τ petit (c'est ce qu'on avait fait dans les cas considérés plus haut). Supposons à présent que, pour les τ petits, les probabilités des variations notables de x sont très petites et tendent assez rapidement vers zéro. Cette condition s'exprime sous la forme

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{|z-x|^3}}{\tau} = \lim \frac{1}{\tau} \int |z-x|^3 \, w(t, x; t+\tau, z) \, dz = 0. \quad (54.11)$$

Cette condition devient évidente si l'on remarque que pour les $z - x$ petits, la quantité $|z - x|^3$ est très petite, tandis que pour les $z - x$ grands, $w(t, x; t + \tau, z)$ doit tendre vers zéro à une vitesse telle que les termes correspondants tendent vers zéro avec τ (quoique $B(t, x)$ ne s'annule pas **).

On peut faire correspondre au problème ainsi formulé l'équation de mouvement symbolique

$$\dot{x} = A(t, x) + \text{chocs désordonnés.}$$

Pour déduire l'équation d'Einstein-Fokker, multiplions (54.3) par une fonction arbitraire $q(x)$ qui s'annule en même temps que sa dérivée aux limites du domaine de variation et intégrons sur tout ce domaine, par exemple de $x = -\infty$ à $+\infty$. On obtient alors

$$\int q(x) \, w(t_0, x_0; t+\tau, x) \, dx =$$
$$= \int w(t_0, x_0; t, z) \, dz \int w(t, z; t+\tau, x) \, q(x) \, dx.$$

En développant $q(x)$, figurant dans le second membre, en une série de puissances de $x - z$, en faisant passer le premier terme de cette série dans le premier membre et en divisant par τ on obtient

$$\int q(x) \frac{w(t_0, x_0; t+\tau, x) - w(t_0, x_0; t, x)}{\tau} dx =$$
$$= \int w(t_0, x_0; t, z) \left[q'(z) \frac{\overline{x-z}}{\tau} + q''(z) \frac{\overline{(x-z)^2}}{2\tau} + \right.$$
$$\left. + q'''(\zeta) \frac{\overline{(x-z)^3}}{6\tau} \right] dz,$$

*) A propos de la division en variations systématique et désordonnée, voir § 56.

**) Cette condition caractérise le problème en ce sens qu'elle permet de considérer x comme une grandeur continuellement variable. Il s'ensuit que les conclusions qu'on en tire ne peuvent être appliquées au cas du mouvement brownien (dans un gaz par exemple) pour de très petits intervalles de temps, si l'on entend par x la vitesse u de la particule (et si l'on admet que cette vitesse varie instantanément au moment du choc). En effet, selon les formules de la théorie des gaz, la probabilité pour qu'un choc se produise au cours du temps τ (qui est petit par rapport au temps de libre parcours ϑ), est égale à $1 - e^{-\tau/\vartheta} \approx \approx \tau/\vartheta$. Lors du choc la vitesse varie en moyenne de la valeur finie $\pm\delta$, de sorte que $\overline{|\Delta u|^3} = \delta^3\tau/\vartheta$ et la condition $\overline{|\Delta u|^3}/\tau \to 0$ (pour $\tau \to 0$) est évidemment irréalisable.

la valeur de ζ étant comprise entre z et x. Remarquons que si $|q'''(\zeta)| < M$, le terme contenant la dérivée troisième dans le second membre est inférieur à $M\,|x-z|^3/6\tau$ et, en vertu de (54.11), tend vers zéro lorsque $\tau \to 0$.

En passant à la limite $\tau \to 0$ et en tenant compte de (54.9) et (54.10), on a

$$\int q(x)\frac{\partial w(t_0, x_0;\, t, x)}{\partial t}\,dx = \int w(t_0, x_0;\, t, z)\,[q'(z)\,A(t, z) + q''(z)\,B(t, z)]\,dz. \qquad (54.12)$$

En intégrant à droite par parties, en remarquant qu'aux frontières $q = q' = 0$ et en changeant la notation de la variable d'intégration z en x, on obtient

$$\int q(x)\left\{\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial(Aw)}{\partial x} - \frac{\partial^2(Bw)}{\partial x^2}\right\}dx = 0.$$

Comme cette équation doit avoir lieu pour $q(x)$ arbitraire, on en déduit *) l'équation d'Einstein-Fokker pour la densité de probabilité de transition $w(t_0, x;\, t, x)$:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial[(A(t, x)\,w]}{\partial x} + \frac{\partial^2[B(t, x)\,w]}{\partial x^2}. \qquad (54.13)$$

Cette équation différentielle est du type de l'équation de la conductibilité thermique (de type parabolique). On doit trouver sa solution vérifiant la condition de normalisation (54.4) et qui, pour $t = 0$, s'annule partout sauf au point $x = x_0$; cette solution doit donc être de même type que la solution du problème de la propagation de la chaleur à partir d'une source ponctuelle.

En substituant (54.7) dans (54.13), on constate que la probabilité $w(t, x)$ de l'état x à l'instant t, correspondant à une distribution initiale $w_0(x_0)$ donnée, vérifie aussi l'équation d'Einstein-Fokker. Les conditions initiales pour elle sont données par (54.8) **).

---

*) Voir à ce propos le lemme fondamental du calcul variationnel, par exemple in: Courant R., Hilbert D., *Methoden der mathematischen Physik*, t. 1, ch. VI, § 3 (pt. 1).

**) On notera encore que la densité de probabilité de transition $w(t_0, x_0;\, t, x)$ vérifie, en tant que fonction des variables « initiales » t_0, x_0, l'équation conjuguée de l'équation d'Einstein-Fokker:

$$-\frac{\partial w}{\partial t_0} = A(t_0, x_0)\frac{\partial w}{\partial x_0} + B(t_0, x_0)\frac{\partial^2 w}{\partial x_0^2}.$$

Voir Kolmogorov A. N., op. cit. p. 367. On envisagera au § 58 l'application d'une équation analogue à d'autres problèmes de la théorie du mouvement brownien.

L'équation d'Einstein-Fokker (54.13) admet une interprétation manifeste qu'on utilise souvent pour l'établir. Soit un grand nombre de particules browniennes qui, à l'instant t_0, partent de x_0 et se déplacent indépendamment les unes des autres. A l'instant t, leur concentration au point x est proportionnelle à $w(t_0, x_0; t, x)$. Le flux S de particules comporte, d'une part, le flux « hydrodynamique » Aw, A étant la vitesse de déplacement systématique de ces particules et, d'autre part, le flux de diffusion $-\partial(Bw)/\partial x$, de sorte que $S = Aw - \partial(Bw)/\partial x$. L'équation (54.13) est une équation de continuité :

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} = 0.$$

Supposons que ni A, ni B ne dépendent de t. La solution stationnaire doit vérifier (54.13) lorsque $\partial w/\partial t = 0$, d'où

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[Aw - \frac{\partial}{\partial x}(Bw)\right] = 0,$$

i.e.

$$\frac{\partial(Bw)}{\partial x} - Aw = \text{const}.$$

Si le domaine de variation de x s'étend de $-\infty$ à $+\infty$, à l'infini $w = \frac{\partial w}{\partial x} = 0$ *), et par suite

$$\frac{\partial(Bw)}{\partial x} - Aw = 0. \tag{54.14}$$

On en tire

$$w(x) = \frac{C}{B}\exp\left\{\int_0^x \frac{A(\xi)\,d\xi}{B(\xi)}\right\}.$$

On détermine la constante C à partir de la condition de normalisation (54.4).

Dans la théorie des processus évoluant dans un système soumis à des conditions extérieures constantes, par exemple dans la théorie des fluctuations dans un système isolé ou isotherme, on admet, d'une part, que l'état du système forme une chaîne de Markov et, d'autre part, que les probabilités de transitions sont telles qu'il

*) On peut démontrer que ce résultat s'obtient dans les conditions suivantes : a) $C'' > B > C'$, C'' et C' étant deux nombres positifs quelconques ; b) lorsque $x \to \infty$, A est négatif, et lorsque $x \to -\infty$, A est positif ; dans les deux cas, en valeur absolue, A est plus grand qu'une certaine constante. (Voir Pontriaguine L. C., Andronov A. A., Witt A. A., JETF 1933, 3, p. 172.) Si ces conditions ne sont pas satisfaites, la solution stationnaire peut ne pas exister ; cf. exemples cités au § 55.

existe une probabilité d'état limite (stationnaire). C'est cette probabilité stationnaire que représente la « probabilité d'états » non rattachée à un état initial particulier, que l'on utilise en statistique thermodynamique. Pour un système isotherme, la distribution correspondante est une distribution canonique, et pour un système isolé, c'est une distribution microcanonique.

§ 55. Exemples d'application de l'équation d'Einstein-Fokker

Envisageons quelques exemples simples d'application de la théorie générale exposée ci-dessus et, en premier lieu, le mouvement brownien libre unidimensionnel. Le phénomène sera schématisé comme au § 53, et l'on ne caractérisera l'état de la particule qu'en indiquant sa position, sans se soucier de sa vitesse. Conformément à ce qui a été dit au § 54, on posera $A(x) = 0$ dans l'équation d'Einstein-Fokker. On désignera par D la quantité

$$B = \frac{1}{2} \lim \frac{\overline{(z-x)^2}}{\tau} = \frac{1}{2} \lim \frac{\overline{s^2}}{\tau}$$

qui ne dépend ni de t, ni de x, puisque le processus est homogène dans le temps et dans l'espace. L'équation d'Einstein-Fokker se trouve ramenée à l'équation de la diffusion:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \tag{55.1}$$

Sa solution, vérifiant la condition initiale énoncée ci-dessous et la condition de normalisation, est de la forme

$$w(x_0, t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right\}. \tag{55.2}$$

La distribution est gaussienne; comme cette dernière « s'étend » toujours, il n'existe pas de solution stationnaire. Conformément à ce qui a été dit à propos des problèmes concernant les systèmes en équilibre thermique, il s'agit là d'un cas exceptionnel, dû à l'hypothèse que la particule se déplace dans un espace infini. Si l'on avait supposé que la particule brownienne ne pouvait sortir d'un certain volume (récipient), on serait arrivé à une expression de la probabilité admettant une distribution stationnaire.

L'équation (55.1) montre encore que la probabilité des valeurs d'une fonction aléatoire à variation indépendante [dans le cas considéré, c'est la fonction $x(t)$], vérifiant les conditions (54.10) et (54.11), est donnée par une expression gaussienne.

Considérons encore le cas du mouvement brownien dans le champ de pesanteur. Conformément à (53.2), prenons une « équation de

mouvement » sous la forme

$$\dot{x} = -\frac{g}{h} + \text{chocs}$$

(l'axe des x est orienté suivant la verticale ascendante), où g est l'intensité du champ de pesanteur et h le coefficient de frottement. L'équation d'Einstein-Fokker est de la forme ($G = g/h$)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = G\frac{\partial w}{\partial x} + D\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \tag{55.3}$$

et a pour solution

$$w(x_0, t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{(x+Gt-x_0)^2}{4Dt}\right\}.$$

La distribution est donc gaussienne, et son centre se déplace vers le bas à la vitesse G; par ailleurs, la courbe de distribution s'étend.

Examinons maintenant le cas unidimensionnel suivant: à l'origine des coordonnées est placée une paroi horizontale réfléchissant les particules. Pour $x > 0$, la probabilité $w(x_0, t, x)$ doit vérifier (55.3), ainsi que la condition de normalisation

$$\int_0^\infty w(x_0, t, x)\, dx = 1.$$

En différentiant cette dernière condition par rapport à t et en utilisant (55.3), on obtient

$$0 = \frac{\partial}{\partial t}\int_0^\infty w\, dx = \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial w}{\partial x} + Gw\right) dx = -\left[D\frac{\partial w}{\partial x} + Gw\right]_{x=0},$$

puisque pour $x = \infty$ $w = \partial w/\partial x = 0$. Ainsi, pour $x = 0$, on doit avoir la condition aux limites

$$D\frac{\partial w}{\partial x} + Gw = 0.$$

Lorsque $G = 0$ (la force de pesanteur est absente) la solution prend la forme

$$w = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\left\{\exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}\right]\right\}.$$

En présence de la force de pesanteur, on trouve sans difficulté la solution stationnaire de (55.3), vérifiant les conditions aux limites; pour cela, il suffit de poser partout $D\frac{\partial w}{\partial x} + Gw = 0$ [voir (54.14)]. On trouve alors

$$w = Ce^{-Gx/D}.$$

C'est la distribution barométrique. En utilisant la formule (53.15) de D, on obtient

$$w = Ce^{-mgx/kT},$$

qui n'est autre que la formule de Boltzmann pour la distribution des particules dans le champ de pesanteur.

§ 56. Equation d'Einstein-Fokker pour le cas de plusieurs paramètres et ses applications

Il est facile d'étendre *) les conclusions qui ont été tirées au § 54, aux cas où l'état d'un système est défini à l'aide de plusieurs paramètres: $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Ces derniers peuvent être, par exemple, les coordonnées spatiales d'une ou de plusieurs particules, ou bien, une partie de ces paramètres peut représenter les composantes des vitesses de ces particules. On peut représenter l'état du système par un point dans un espace à n dimensions, dont les coordonnées (curvilignes, dans le cas général) sont les paramètres $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Dans cet espace, l'élément de volume est de la forme

$$Q\, dx_1 dx_2 \ldots dx_n,$$

où $Q = Q(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ est une certaine fonction des coordonnées. Par exemple, pour des coordonnées sphériques, $x_1 = r$, $x_2 = \vartheta$, $x_3 = \varphi$ et $Q = r^2 \sin\vartheta$. Pour un espace euclidien et des coordonnées rectangulaires, $Q = 1$. La probabilité de passage du point $x^0 (x_1^0, x_2^0, \ldots, x_n^0)$ à une région de coordonnées $x (x_i, x_i + dx_i)$, avec $i = 1, 2, \ldots, n$, sera désignée par $w(t_0, x^0; t, x)\, Q\, dx$ (dans ce qui suit on écrira, à la place de tous les x_i, x tout court, et à la place de $dx_1 dx_2 \ldots dx_n$, on écrira dx). Ainsi, w est la densité de probabilité.

D'après ce qui a été dit au § 54, l'équation de Smoluchowski reste en vigueur dans ce cas-là aussi et peut être écrite sous la forme

$$w(t_0, x^0; t, x) = \int w(t_0, x^0; t, z)\, w(t, z; t + \tau x)\, Q\, dx, \quad (56.1)$$

avec

$$\int w\, Q dx = 1. \quad (56.2)$$

Supposons qu'il existe les limites

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{z_k - x_k}}{\tau} = \lim \frac{1}{\tau} \int (z_k - x_k)\, w(t, x; t + \tau, z)\, Q\, dz = A_k(t, x),$$

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{(z_k - x_k)(z_l - x_l)}}{2\tau} = \lim \frac{1}{2\tau} \int (z_k - x_k)(z_l - x_l)\, w(t, x; t + \tau, z) \times$$
$$\times Q\, dz = B_{kl}(t, x) \quad (56.3)$$

*) La démonstration générale de l'équation d'Einstein-Fokker est donnée in: Kolmogorov A. N., *Zur Theorie der stetigen zufälligen Prozesse*. Math. Ann, 1933, Bd 108, S. 149.

et que

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{|(z_k - x_k)(z_l - x_l)(z_j - x_j)|}}{\tau} = 0. \tag{56.4}$$

En multipliant (56.1) par une fonction arbitraire $q(x_1, x_2, \ldots, x_n) = q(x)$, et en reprenant tous les développements du § 54, on trouve, à la place de (54.12), l'équation suivante:

$$\int q(x) Q(x) \frac{\partial}{\partial t} w(t_0, x^0; t, x)\, dx =$$
$$= \int w(t_0, x^0; t, x) \left[-\sum_k A_k(t, x) \frac{\partial q(x)}{\partial x_k} + \sum_{k, l} B_{kl}(t, x) \frac{\partial^2 q(x)}{\partial x_k \partial x_l} \right] dx. \tag{56.5}$$

Après intégration par parties dans le second membre, et en remarquant que $q(x)$ est une fonction arbitraire, on obtient, pour la probabilité $w(t_0, x^0; t, x)$, l'équation d'Einstein-Fokker:

$$Q(x) \frac{\partial w}{\partial t} = -\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} [A_k(t, x) Q(x) w] + \sum_{k, l} \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} [B_{kl} Q w]. \tag{56.6}$$

La probabilité de transition $w(t_0, x^0; t, x)$ est la solution non négative de l'équation (56.6), vérifiant les conditions de normalisation (56.2), et qui, pour $t = t_0$, s'annule partout sauf au point $x = x_0$.

Les quantités A_k et B_{kl} caractérisent le processus aléatoire. Si $x_1, x_2, \ldots, x_n$ sont les coordonnées rectangulaires, les quantités A_k caractérisent leur variation systématique, tandis que les quantités B_{kl} caractérisent les écarts aléatoires par rapport à cette variation systématique.

Dans le cas le plus général, la définition de la partie « systématique » de la variation des coordonnées n'est pas univoque, et n'a pas de sens si on ne la justifie par des considérations physiques adéquates. En effet, lorsqu'on passe à des coordonnées différentes, les A_k et les B_{kj} se transforment en A'_α et $B'_{\alpha\beta}$ selon les formules suivantes:

$$A_k = \sum_\alpha A'_\alpha \frac{\partial x_k}{\partial x'_\alpha} + \sum_{\alpha\beta} B'_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 x_k}{\partial x'_\alpha \partial x'_\beta}, \quad B_{kj} = \sum_{\alpha\beta} B'_{\alpha\beta} \frac{\partial x_k}{\partial x'_\alpha} \frac{\partial x_j}{\partial x'_\beta}.$$

Pour s'en assurer, il suffit de développer les différences $z_k - x_k$ figurant dans (56.3) sous le signe d'intégration, en une série de Taylor suivant les différences $z'_\alpha - x'_\alpha$ dans le nouveau système de coordonnées, et de tenir compte de (56.4). Ainsi, les B_{kj} sont les composantes d'un tenseur de second rang, tandis que les quantités A_k ne sont pas des composantes d'un vecteur; il s'ensuit que si les A_k sont nuls dans un système de coordonnées, elles ne le sont pas nécessairement dans un autre. Ainsi, les A_k ne peuvent servir de caractéristique invariante des variations systématiques.

Dans le cas où l'on n'a pas introduit une métrique dans l'espace $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, on peut écrire l'équation d'Einstein-Fokker sous la forme suivante:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\Delta \cdot B_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{v}{\Delta}\right)\right] - \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(R_\alpha v).$$

Ici $v = wQ$, de sorte que la probabilité de l'état dx est égale à $v\,dx$; Δ est une quantité positive arbitraire, qui se transforme selon la formule

$$\Delta' = \Delta\,\frac{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial(x_1', x_2', \ldots, x_n')}, \quad R_k = A_k - \frac{1}{\Delta}\frac{\partial}{\partial x_\beta'}(B_{k\beta}\Delta);$$

R_k est le vecteur servant à caractériser la variation systématique de x_k. On conçoit que son choix ne peut être univoque, vu le choix arbitraire de Δ.

Comme premier exemple, considérons le mouvement brownien en l'absence de forces extérieures, dans un espace à trois dimensions, en admettant que l'état de la particule est déterminé par la définition de ses coordonnées x, y, z. Le processus étant homogène dans le temps, la probabilité de transitions ne dépend que de la longueur de l'intervalle de temps, quels que soient les instants initial et final. Comme il n'y a pas de déplacement systématique, $A_x = A_y = A_z = 0$. En outre, du fait de l'isotropie et de l'homogénéité du milieu dans lequel a lieu le mouvement brownien, les directions des axes x, y, z sont parfaitement équivalentes, voilà pourquoi $B_{xx} = B_{yy} = B_{zz} = D = \text{const}$ et, de plus, $B_{xy} = B_{yz} = B_{zz} = 0$. Cette dernière égalité résulte de (56.3), si l'on remarque qu'un déplacement pour lequel le produit $(x - x_0)(y - y_0)$ est positif et un déplacement pour lequel ce produit est égal au précédent en valeur absolue, mais est de signe négatif, sont équiprobables. Comme on utilise les coordonnées cartésiennes, $Q = 1$.

Pour la probabilité de transition $w = w(x_0, y_0, z_0; t, x, y, z)$ l'équation (56.6) prend la forme

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right). \tag{56.7}$$

Sa solution vérifiant les conditions initiales et la condition de normalisation *) est la suivante:

$$w = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}}\exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2+(z-z_0)^2}{4Dt}\right\}. \tag{56.8}$$

*) Voir par exemple: Frank Ph., *Die differential — und integral — gleichungen der Mechanik und Physik*, zweiter (physikalischer) Teil, Braun Schweig, 1935.

§ 57. Le mouvement brownien rotatoire

Examinons le problème des rotations qu'effectue une particule placée dans un liquide ou un gaz, sous l'action du mouvement thermique. On caractérise l'orientation spatiale de la particule par les angles polaires ϑ, φ, qui fixent la position spatiale d'une certaine direction liée à la particule (et que nous appellerons axe de la particule). Nous n'envisagerons pas les rotations de la particule autour de cet axe. On admettra, en outre, que la particule est soumise à l'action d'un moment de forces $M(t, \vartheta)$ qui fait tourner son axe dans le plan du méridien, i.e. dans le plan $\varphi = \text{const}$. Un tel moment rotatoire s'exercera sur une particule possédant un moment électrique p dirigé suivant son axe, et placée dans un champ électrique d'intensité E, orienté suivant l'axe polaire du système de coordonnées ϑ, φ fixe. Dans ce cas

$$M = -pE \sin \vartheta.$$

Pour pouvoir résoudre ce problème, introduisons la probabilité $w \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$. La projection $\Delta\delta_P$ du déplacement angulaire de la direction de l'axe de la particule $\Delta\delta$ sur le plan P, faisant un angle χ avec le plan du méridien passant par la direction initiale de l'axe, est égale à la somme des projections du déplacement suivant le méridien et suivant le parallèle. Aux termes du premier ordre en $\Delta\vartheta$ et $\Delta\varphi$ près, cette projection peut être écrite sous la forme

$$\Delta\delta_P = \Delta\vartheta \cos \chi + \Delta\varphi \sin \vartheta \sin \chi \tag{57.1}$$

(dans cette approximation, on peut négliger la courbure de la sphère unité, et assimiler $\Delta\delta_P$, $\Delta\vartheta$ et $\Delta\varphi \sin \vartheta$ à des segments du plan).

Puisque les molécules exercent sur la particule des poussées uniformes suivant toutes les directions, le carré moyen de la projection du déplacement doit être indépendant de la rotation du plan de projection P. Compte tenu de (56.3) et (56.4) (en raison de la dernière condition, l'expression approchée (57.1) pour $\Delta\delta_P$ est bien suffisante), on obtient

$$\begin{aligned}
\lim_{\tau=0} \frac{\overline{\Delta\delta_P^2}}{2\tau} = B_{PP} = \lim \frac{1}{2\tau} \Big(& \overline{(\Delta\vartheta)^2} \cos^2 \chi + \overline{2\Delta\vartheta\Delta\varphi} \sin \vartheta \cos \chi \sin \chi + \\
& + \overline{\Delta\varphi^2} \sin^2 \vartheta \sin^2 \chi \Big) = \\
& = B_{\vartheta\vartheta} \cos^2 \chi + 2B_{\vartheta\varphi} \sin \vartheta \cos \chi \sin \chi + B_{\varphi\varphi} \sin^2 \chi = \\
& = \frac{1}{2} (B_{\vartheta\vartheta} + B_{\varphi\varphi} \sin^2 \vartheta) + \frac{1}{2} (B_{\vartheta\vartheta} - B_{\varphi\varphi} \sin^2 \vartheta) \cos 2\chi + \\
& + \frac{1}{2} B_{\vartheta\varphi} \sin \vartheta \sin 2\chi.
\end{aligned}$$

Cette expression doit être indépendante de φ, de ϑ et de t (de cette dernière, en raison du caractère stationnaire de la loi des chocs); on doit donc avoir

$$B_{\vartheta\vartheta} + B_{\varphi\varphi} \sin^2 \vartheta = \text{const} = D, \tag{57.2}$$

$$B_{\vartheta\varphi} = 0. \tag{57.3}$$

La variation systématique de l'angle ϑ est due à l'action du moment des forces M. La vitesse R_ϑ de la variation systématique de l'angle ϑ doit être égalée à la vitesse angulaire de rotation de l'axe de la particule autour de l'axe perpendiculaire au plan du méridien et égal à M/h, h étant le coefficient de frottement lors de la rotation.

Notons $\Delta\delta_\vartheta$ l'angle de rotation autour de cet axe au cours du temps τ. On a alors

$$R_\vartheta = \lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{\Delta\delta_\vartheta}}{\tau} \tag{57.4}$$

Exprimons à présent l'angle $\Delta\delta_\vartheta$ en fonction de $\Delta\vartheta$ et $\Delta\varphi$ aux termes du second ordre près, puisque $\lim \frac{\overline{\Delta\vartheta^2}}{\tau} = 2B_{\vartheta\vartheta}$ et $\lim \frac{\overline{\Delta\varphi^2}}{\tau} = 2B_{\varphi\varphi}$ ne sont pas nuls.

Désignons par ϑ et φ les angles déterminant les directions de l'axe de la particule à l'instant $\tau = 0$ et par $\vartheta' = \vartheta + \Delta\vartheta$ et $\varphi' = \varphi + \Delta\varphi$, les angles définissant cette direction à l'instant τ; on notera $\Delta\delta$ le déplacement angulaire de l'axe. A l'aide des formules de trigonométrie sphérique, on tire de la figure 23 (toutes les lignes qui y sont représentées sont des arcs de *grands cercles*) :

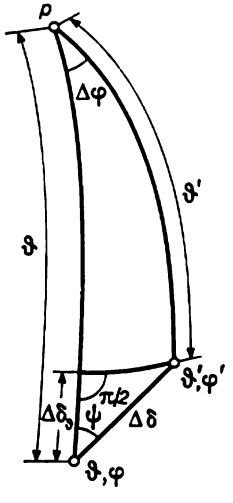


Fig. 23

$$\cos\vartheta' = \cos\vartheta \cos\Delta\delta + \sin\vartheta \sin\Delta\delta \cos\psi.$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\sin\psi} = \frac{\sin\Delta\delta}{\sin\Delta\varphi}, \quad \operatorname{tg}\Delta\delta_\vartheta = -\operatorname{tg}\Delta\delta\cos\psi.$$

On en tire, en approximation,

$$\Delta\delta = \sqrt{\Delta\vartheta^2 + \Delta\varphi^2 \sin^2\vartheta + \Delta\varphi^2\Delta\vartheta \sin\vartheta\cos\vartheta},$$

$$\Delta\delta \sin\psi = \Delta\varphi \sin\vartheta\,(1 + \cos\vartheta\Delta\vartheta),$$

$$\Delta\delta_\vartheta = -\Delta\delta\cos\psi = \sqrt{\Delta\delta^2 - \Delta\delta^2\sin^2\psi} =$$

$$= \sqrt{\Delta\vartheta^2 + \Delta\varphi^2\Delta\vartheta\cos\vartheta\sin\vartheta} = \Delta\vartheta - \frac{1}{2}\Delta\varphi^2 \sin\vartheta\cos\vartheta$$

et

$$R_\vartheta = \lim_{\tau \to 0} \frac{\overline{\Delta\delta_\vartheta}}{\tau} = \lim \frac{\overline{\Delta\vartheta}}{\tau} - \frac{1}{2}\sin\vartheta\cos\vartheta \lim \frac{\overline{\Delta\varphi^2}}{\tau} =$$

$$= A_\vartheta - \sin\vartheta\cos\vartheta\, B_{\varphi\varphi} = A_\vartheta - D\operatorname{cotg}\vartheta.$$

En posant $R_\vartheta = M/h$, on obtient

$$A_\vartheta = \frac{M}{h} + D\operatorname{cotg}\vartheta. \tag{57.5}$$

Dans le cas considéré, selon (56.6), on écrira l'équation d'Einstein-Fokker sous la forme

$$\dot{w} = \frac{1}{\sin\vartheta}\left[\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}(B_{\vartheta\vartheta}w\sin\vartheta) + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}(B_{\varphi\varphi}w)\sin\vartheta - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial}{\partial\vartheta}(A_\vartheta w\sin\vartheta) + \frac{\partial^2(B_{\vartheta\varphi}w\sin\vartheta)}{\partial\vartheta\partial\varphi}\right].$$

En y portant $B_{\vartheta\vartheta}$ et $B_{\varphi\varphi}$ de (57.2), $B_{\vartheta\varphi}$ de (57.3), A_ϑ de (57.5) et $A_\varphi = 0$, on obtient

$$\sin\vartheta\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\left(D\frac{dw}{\partial\vartheta} - \frac{M}{h}w\right) + \frac{D}{\sin\vartheta}\frac{\partial^2 w}{\partial\varphi^2}. \tag{57.6}$$

Supposons d'abord que le moment $M = -K\sin\vartheta$, $K = \text{const}$ (dans le cas du dipôle envisagé plus haut, $K = pE$). L'énergie potentielle correspondante est égale à $\varepsilon = K\cos\vartheta$, $M = -\partial\varepsilon/\partial\vartheta$. Par raison de symétrie, la distribution stationnaire de w_0 ne doit évidemment dépendre que de ϑ, et doit

vérifier l'équation qui se déduit de (57.6), si l'on y pose $\partial w/\partial t = 0$, $\partial w/\partial \varphi = 0$, d'où

$$\sin\vartheta\left(D\frac{\partial w_0}{\partial\vartheta}-\frac{M}{h}w_0\right)=C'.$$

Il est facile de s'assurer que la constante C' doit être posée égale à zéro, sinon il serait impossible de normaliser la solution. En substituant $M = -\partial\varepsilon/\partial\vartheta$, on obtient

$$D\frac{\partial w_0}{\partial\vartheta}+\frac{w_0}{h}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\vartheta}=0.$$

Cette équation a pour solution

$$w_0 = Ce^{-\varepsilon/hD}.$$

On détermine la constante C à partir de la condition de normalisation

$$2\pi\int_0^\pi w_0\sin\vartheta\,d\vartheta=1. \tag{57.7}$$

La distribution de w_0 se présente sous la forme de la distribution de Boltzmann (ou sous la forme de la distribution canonique de Gibbs). Afin que la coïncidence soit complète, il faut poser

$$Dh = kT. \tag{57.8}$$

Cette relation, établie pour le mouvement brownien rotatoire, est parfaitement analogue à la relation établie pour le mouvement brownien de translation. En supposant que la particule est une bille de rayon a, et en adoptant pour le coefficient de frottement à la rotation l'expression de Stockes *) $h = 8\pi\eta a^3$, où η est le coefficient de viscosité du liquide, on trouve, pour le coefficient de diffusion D du mouvement brownien rotatoire, la formule d'Einstein:

$$D=\frac{kt}{8\pi\eta a^3}. \tag{57.9}$$

Pour calculer les probabilités de transition, supposons que $M = 0$. Comptons ϑ par rapport à la direction de l'axe de la particule à l'instant t_0; dans ces conditions, par raison de symétrie, w sera indépendant de φ. En remarquant encore que le processus est homogène dans le temps et que les probabilités de transition ne dépendent que de la longueur de l'intervalle de temps t, on peut poser $t_0 = 0$ sans porter atteinte à la généralité des développements. On tire de (57.6), pour la densité de probabilité de transition $w(0, t, \vartheta)$ l'équation

$$\sin\vartheta\frac{\partial w}{\partial t}=D\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial w}{\partial\vartheta}\right). \tag{57.10}$$

On peut déterminer le carré moyen du sinus de l'angle de déplacement de la particule à l'aide de cette équation, sans avoir à résoudre cette dernière, en procédant de la façon suivante. Remarquons d'abord que

$$\overline{\sin^2\vartheta}=2\pi\int_0^\pi w\sin^3\vartheta\,d\vartheta. \tag{57.11}$$

---

*) Voir par exemple: Lamb, *Hydrodynamics*.

En multipliant (57.10) par $2\pi \sin^2 \vartheta$ et en intégrant sur ϑ, on obtient

$$2\pi \int_0^\pi \sin^3 \vartheta \frac{\partial w}{\partial t} d\vartheta = \frac{d}{dt} \overline{\sin^2 \vartheta} = 2\pi D \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta} \right) \partial \vartheta. \quad (57.12)$$

Transformons l'intégrale figurant dans le second membre en intégrant par parties deux fois de suite, tout en remarquant que $\sin \vartheta$ s'annule aux limites d'intégration. On obtient ainsi

$$\int_0^\pi \sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta} \right) d\vartheta =$$

$$= -2 \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \cos \vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta} d\vartheta = 4 \int_0^\pi w \sin \vartheta \, d\vartheta - 6 \int_0^\pi w \sin^3 \vartheta \, d\vartheta.$$

En portant ce résultat dans (57.12), on obtient, compte tenu de (57.11) et (57.7),

$$\frac{d}{dt} \overline{\sin^2 \vartheta} = 4D - 6D \overline{\sin^2 \vartheta}.$$

En intégrant cette équation différentielle pour $\overline{\sin^2 \vartheta}$ avec la condition initiale $\overline{\sin^2 \vartheta} = 0$ pour $t = 0$, on trouve

$$\overline{\sin^2 \vartheta} = \frac{2}{3} (1 - e^{-6Dt}). \quad (57.13)$$

Lorsque t est petit, on peut remplacer $\sin^2 \vartheta$ par ϑ^2, et $1 - e^{-6Dt}$ par $6Dt$; on trouve alors la formule d'Einstein

$$\overline{\vartheta^2} = 4Dt, \quad (57.14)$$

qui est, en tout point, analogue à la formule correspondante, établie pour le mouvement brownien de translation [voir formule (53.1) pour le mouvement dans un plan]. Lorsque t est très grand, la fonction e^{-6Dt} tend vers zéro, et $\sin^2 \vartheta$ tend vers 2/3, valeur correspondant à l'équiprobabilité de toutes les directions.

La solution (non négative) de l'équation (57.10), vérifiant la condition de normalisation (57.7), et s'annulant partout pour $t = 0$, peut être trouvée, pour $\vartheta \neq 0$, par les méthodes générales de résolution des problèmes aux limites *); cette solution est de la forme

$$w = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n (\cos \vartheta) e^{-n(n+1)Dt},$$

où $P_n (\cos \vartheta)$ sont les polynômes de Legendre satisfaisant aux conditions d'orthogonalité

$$\int_0^\pi P_n (\cos \vartheta) P_m (\cos \vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta = \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ (2n+1)/2, & n = m. \end{cases}$$

*) Voir, par exemple, Courant R., Hilbert D., *Methoden der mathematischen Physik*, t. 1, ch. V, § 4.

§ 58. Problèmes d'accès aux frontières. Application au calcul du nombre de chocs que subit une particule brownienne

Dans ce paragraphe, il sera question de problèmes particuliers de la théorie des processus aléatoires. Ces problèmes concernent des questions qu'on ne peut traiter que si l'on connaît la probabilité pour qu'au bout d'un temps donné, la particule brownienne parvienne à la limite d'un volume donné. Le cas le plus simple est celui qui apparaît dans l'étude du dispositif expérimental de Brillouin *). Brillouin traitait les parois du récipient contenant le liquide et les particules browniennes, de telle sorte que toute particule qui entrait en contact avec les parois du récipient y adhérait et ne faisait plus partie du système. Brillouin détermina ensuite le nombre de particules ayant adhéré à la paroi au cours d'un intervalle de temps donné.

Envisageons d'abord le cas unidimensionnel. Soit x la coordonnée du centre de la particule brownienne ou, plus généralement, un paramètre déterminant l'état du système considéré **). Supposons qu'à l'instant $t = 0$, la particule (on parle d'une particule afin de concrétiser l'exposé) se trouvait au point x, et notons $W(x, t)$ la probabilité pour qu'au cours du temps t, cette particule parvienne ne serait-ce qu'une seule fois soit au point a, soit au point b. Notons encore $v(x, t, \xi)\, d\xi$ la probabilité de transition de la particule, au cours du temps t, du point x à l'intervalle $(\xi, \xi + d\xi)$, sans atteindre la frontière a ou b. La probabilité pour que la particule issue du point x parvienne, au bout du temps t, à un point de l'intervalle (a, b), et cela, sans atteindre la frontière a ou b, est égale à $\int_a^b v(x, t, \xi)\, d\xi$; d'autre part, cette probabilité est évidemment égale à $1 - W(x, t)$, de sorte que

$$\int_a^b v(x, t, \xi)\, d\xi + W(x, t) = 1. \tag{58.1}$$

La probabilité $W(x, \tau + t)$ pour qu'il se produise au moins une collision au cours du temps $\tau + t$ est égale à la somme de deux probabilités: la probabilité $W(x, \tau)$ pour qu'une collision se produise au cours du temps τ, et la probabilité pour qu'aucune collision ne se produise au cours du temps τ, mais qu'une collision se produise au cours de l'intervalle de temps supplémentaire t; cette dernière probabilité est égale à

$$\int_a^b v(x, \tau, \xi)\, W(\xi, t)\, d\xi.$$

On arrive ainsi à une relation rappelant (54.3):

$$W(x, \tau + t) = W(x, \tau) + \int_a^b v(x, \tau, \xi)\, W(\xi, t)\, d\xi. \tag{58.2}$$

---

*) Brillouin L., Ann. d. chim. phys., 1912, Bd 27, S. 412.

**) L'exposé est inspiré par les publications: Pontriaguine L. S., Andronov A. A., Witt A. A., JETF, 1933, 3, p. 172; Kolmogorov A. N., Léontovitch M. A., *Zur Berechnung der Brownschen Fläche*. Sow. Phys., 1933, Bd 4. S. 1.

Aux extrémités $x = a$ et $x = b$ d'un segment, la probabilité $W(x, t)$ est égale à l'unité pour toute valeur de t (ce qui signifie que la frontière a déjà été atteinte à l'instant $t = 0$):

$$W(a, t) = W(b, t) = 1. \tag{58.3}$$

Pour toutes les valeurs de x comprises dans l'intervalle (a, b), la probabilité $W(x, t)$ est évidemment égale à zéro à l'instant $t = 0$, i.e.

$$W(x, 0) = 0, \quad a < x < b. \tag{58.4}$$

Faisons certaines hypothèses concernant la densité de probabilité $v(x, t, \xi)$ et exprimant le fait que le mouvement de la particule est continu. Ces hypothèses permettent de ramener la résolution du problème à celle d'une équation différentielle. Si l'on élimine la condition que les points a et b ne doivent pas être atteints, la probabilité $v(x, \tau, \xi)$ ne sera pas égale à la probabilité de transition $w(x, \tau, \xi)$ qui a été considérée au § 54, et l'on aura évidemment $v \leqslant w$. Par conséquent, si la condition (54.11) est réalisée pour la probabilité $w(x, \tau, \xi)$, une condition analogue doit exister pour la probabilité $v(x, \tau, \xi)$, à savoir

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b v(x, \tau, \xi) \, |\xi - x|^3 \, d\xi = 0. \tag{58.5}$$

Si le temps τ tend vers zéro, la probabilité d'arrivée de la particule à la frontière a ou b tend aussi vers zéro; par suite v tend vers w, et tend partout vers zéro lorsque $\xi \neq x$. En supposant que cette évolution vers zéro est suffisamment rapide, on aura

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x) \, v(x, \tau, \xi) d\xi = \lim \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - x) \, w(x, \tau, \xi) \, d\xi = A(x), \tag{58.6}$$

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x)^2 \, v(x, \tau, \xi) \, d\xi = \lim \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - x)^2 \, w(x, \tau, \xi) \, d\xi = 2B(x) \tag{58.7}$$

où $A(x)$ et $B(x)$ ont évidemment la même valeur qu'au § 54); en outre,

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \left\{ \int_a^b v(x, \tau, \xi) \, d\xi - \int_{-\infty}^{+\infty} w(x, \tau, \xi) \, d\xi \right\} = 0, \tag{58.8}$$

et, en tenant compte de (58.1),

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{W(x, \tau)}{\tau} = 0. \tag{58.9}$$

Pour établir une équation différentielle pour $W(x, t)$, on développera en une série de Taylor, suivant les puissances de $\xi - x$, l'expression $W(\xi, t)$ figurant, dans (58.2), sous le signe d'intégration. On obtient alors

$$W(x, t+\tau) = W(x, \tau) + \int_a^b \left\{ W(x, t) + (\xi - x) \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + \right.$$
$$\left. + \frac{(\xi - x)^2}{2} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} + \frac{(\xi - x)^3}{6} \frac{\partial^3 W(x_1, t)}{\partial x_1^3} \right\} v(x, \tau, \xi) \, d\xi,$$

où x_1 est une valeur comprise entre x et ξ. Après intégration membre à membre, on obtient

$$W(x, t+\tau) = W(x, t) + W(x, t) \int_a^b v(x, \tau, \xi)\, d\xi +$$

$$+ \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \int_a^b (\xi - x)\, v(x, \tau, \xi)\, d\xi +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} \int_a^b (\xi - x)^2\, v(x, \tau, \xi)\, d\xi +$$

$$+ \frac{1}{6} \int_a^b \frac{\partial^3 W(x_1, t)}{\partial x_1^3} (\xi - x)^3\, v(x, \tau, \xi)\, d\xi.$$

En remplaçant, dans le deuxième terme du second membre $\int_a^b v(x, \tau, \xi)\, d\xi$ par $1 - W(x, \tau)$ selon (58.1), en retranchant des deux membres $W(x, t)$ et en divisant par τ on obtient

$$\frac{W(x, t+\tau) - W(x, t)}{\tau} =$$

$$= \frac{W(x, \tau)}{\tau} [1 - W(x, t)] + \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x)\, v(x, \tau, \xi)\, d\xi +$$

$$+ \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \frac{1}{2\tau} \int_a^b (\xi - x)^2\, v(x, \tau, \xi)\, d\xi + \frac{1}{6\tau} \int_a^b \frac{\partial^3 W}{\partial x_1^3} (\xi - x)^3\, v(x, \tau, \xi)\, d\xi.$$

En passant à la limite pour $\tau = 0$ et en remarquant que le premier terme du second membre s'annule alors en vertu de (58.9), que le dernier terme de ce même membre s'annule en vertu de (58.5), tandis que les coefficients de $\partial W/\partial x$ et $\partial^2 W/\partial x^2$ tendent vers $A(x)$ et $B(x)$ et le premier membre tend vers $\partial W/\partial t$, on obtient

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = A(x) \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + B(x) \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}. \tag{58.10}$$

La solution de cette équation différentielle, dont le second membre contient un opérateur conjugué *) de l'opérateur figurant dans le second membre de l'équation d'Einstein-Fokker (54.13), représente, pour les conditions aux limites (58.3) et les conditions initiales (58.4), la probabilité cherchée $W(x, t)$.

A l'aide de cette équation, on peut calculer la valeur moyenne du temps que met une particule brownienne, qui se trouvait initialement au point x contenu dans l'intervalle (a, b), pour atteindre l'une des limites de cet intervalle. La probabilité pour qu'une première particule parvienne à l'une des frontières

*) Voir par exemple: Courant R., Hilbert D., *Methoden der mathematischen Physik*, t. 1.

au bout d'un temps compris entre $\bar{t}$ et $t + dt$, est égale à $\frac{\partial W}{\partial t}\, dt$. Par conséquent, la valeur moyenne $\bar{t} = M(x)$ du temps mis à atteindre une frontière est égale à

$$\bar{t} = M(x) = \int_0^\infty t \frac{\partial W}{\partial t}\, dt. \tag{58.11}$$

Cette expression vérifie l'équation différentielle que l'on établit de la façon suivante : dérivons l'équation (58.10) par rapport à t, multiplions par t et intégrons sur t, de 0 à ∞. On obtient

$$\int_0^\infty t \frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\, dt = A(x) \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\infty t \frac{\partial W}{\partial t}\, dt + B(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^\infty t \frac{\partial W}{\partial t}\, dt. \tag{58.12}$$

En intégrant à gauche par parties, on trouve

$$\int_0^\infty t \frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\, dt = \left[t \frac{\partial W}{\partial t} \right]_0^\infty - W(x, \infty) + W(x, 0).$$

Le terme entre crochets est égal à zéro, puisque, pour $t \to \infty$, la probabilité $W(x, t)$ tend vers l'unité (c'est la probabilité pour qu'en fin de compte la particule parvienne nécessairement à l'une des frontières), quel que soit x ; par conséquent, $\partial W/\partial t$ tend vers zéro. La quantité $t\, \partial W/\partial t$ doit, elle aussi, tendre vers zéro, sinon l'intégrale de (58.11) ne sera pas convergente, et la notion de temps moyen serait dénuée de sens. En outre, en vertu de (58.4), $W(x, 0) = 0$, et par suite

$$\int_0^\infty t \frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\, dt = -1.$$

En portant cette valeur dans (58.12), on obtient une équation différentielle pour $M(x)$:

$$B(x) \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + A(x) \frac{\partial M}{\partial x} = -1. \tag{58.13}$$

Comme le temps d'arrivée aux frontières de l'intervalle est égal à zéro, on a

$$M(a) = M(b) = 0. \tag{58.14}$$

D'après la nature du problème, la solution doit évidemment être positive.

A titre d'exemple, considérons le cas simple d'un mouvement brownien unidimensionnel. Dans ce cas (cf. § 55), $A(x) = 0$, $B(x) = \text{const} = D$. L'équation (58.10) se présente ici sous la même forme que (54.13). Pour le temps moyen d'arrivée aux frontières $x = 0$ ou $x = a$ on obtient l'équation

$$\frac{d^2 M}{dx^2} = -\frac{1}{D}, \quad M(0) = M(a) = 0.$$

Sa solution

$$M(x) = \frac{x(a-x)}{2D} \quad (0 \leqslant x \leqslant a)$$

présente un maximum pour $x = a/2$ égal à $M(a/2) = a^2/8D$.

On peut généraliser ce problème au cas à plusieurs dimensions. On peut aussi formuler le problème du calcul de la probabilité $W(x_1, x_2, \ldots, x_n; t)$ pour que le point représentant l'état du système et qui se trouvait à l'instant $t = 0$ dans la position $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ à l'intérieur de la région $\mathcal{G}$ de l'espace à n dimensions, arrive, au cours du temps t, atteindre au moins une fois la frontière R de cette région, la première arrivée à la frontière se produisant dans une partie donnée L de celle-ci. A l'aide de raisonnements parfaitement analogues à ceux développés ci-dessus, on démontre que cette probabilité vérifie l'équation différentielle

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum A_k \frac{\partial W}{\partial x_k} + \sum B_{kl} \frac{\partial^2 W}{\partial x_k \partial x_l}, \tag{58.15}$$

où A_k et B_{kl} prennent les mêmes valeurs que dans (56.3). Les conditions aux limites sont, pour la partie L de la frontière,

$$W(x_1, x_2, \ldots, x_n; t) = 1 \tag{58.16}$$

(la partie choisie L de la frontière est atteinte dès l'instant $t = 0$) et pour la partie restante $R - L$ de la frontière,

$$W(x_1, x_2, \ldots, x_n; t) = 0. \tag{58.17}$$

Pour tous les points contenus dans $\mathcal{G}$, les conditions initiales sont:

$$W(x_1, x_2, \ldots, x_n; 0) = 0. \tag{58.18}$$

§ 59. Application à la théorie de la coagulation des colloïdes

Les méthodes exposées ci-dessus peuvent être appliquées à la théorie de la coagulation des colloïdes, élaborée par Smoluchowski *). On admet que si deux particules colloïdales entrent en collision, elles s'unissent pour former une particule plus grosse, ce qui implique que les dimensions des particules colloïdales croissent de plus en plus. Lorsqu'elles deviennent très grosses, les particules colloïdales tombent au fond du récipient, sous l'action de la force de pesanteur, et s'éliminent de la solution. Pour que ceci puisse produire, il faut que les particules colloïdales soient électriquement neutres, sinon les forces de répulsion s'exerçant entre les particules retarderont l'évolution du processus de coagulation, ou s'y opposeront.

Le problème se ramène donc au calcul du nombre de chocs mutuels entre les particules. On notera que ce problème concerne aussi les réactions chimiques en milieu liquide (dans ce cas, le rôle de la particule brownienne est assumé par la molécule du soluté), ainsi que la théorie des chocs de seconde espèce dans les liquides, lorsque l'énergie interne de la molécule est transformée, lors du choc, en énergie du mouvement de translation.

Soient deux particules de forme sphérique **). Notons x_1, y_1, z_1 les coordonnées de la première, x_2, y_2, z_2, celles de la seconde et a le rayon de ces particules. Désignons par $W(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ la probabilité pour qu'au cours du temps t, ces particules entrent au moins une fois en collision, si, à l'instant $t = 0$, elles

*) Smoluchowski M. V., — Phys. Z., 1916, 15, S. 593; Z. f. Phys. Chem., 1917, Bd 92, S. 129.

**) La forme de la démonstration qu'on donne ici diffère de celle donnée par Smoluchowski. Ce dernier utilise l'équation d'Einstein-Fokker pour la densité de probabilité $v(x_0, t, x)$ (§ 54), et non pas l'équation conjuguée, donnant la probabilité $W(x_0, t)$. On peut démontrer que ces deux méthodes sont équivalentes.

se trouvaient respectivement aux points (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2). Cette probabilité est égale évidemment à la probabilité pour qu'au cours du temps t, le centre de la seconde particule atteigne, au moins une fois, la surface de la sphère Σ de rayon $2a$, décrite autour du centre de la première particule. L'équation de cette sphère est

$$(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2=4a^2.$$

L'état du système de deux particules peut évidemment être déterminé en indiquant la position d'un point de coordonnées $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ dans un espace à six dimensions. La probabilité de collision W est égale à la probabilité pour que le point représentatif touche la surface de la sphère Σ. Le point représentatif peut se trouver dans une région $\mathcal{G}$ de cet espace, définie par

$$(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2 \geqslant 4a^2.$$

La région $\mathcal{G}$ est délimitée, d'une part, par la surface Σ ; c'est la partie de la frontière que doit atteindre la particule. L'arrivée de la particule signifie qu'un choc se produira, ce qui implique que, sur la surface Σ, la probabilité $W=1$ quel que soit t (le choc s'est déjà produit à l'instant $t=0$). D'autre part, la surface se trouvant à l'infini représente la partie restante de la frontière, où $W=0$, quel que soit le temps t.

Il s'ensuit que la probabilité W satisfait à l'équation conjuguée de l'équation d'Einstein-Fokker. Dans le cas qui nous concerne, comme il n'y a pas de déplacements systématiques, tous les $A_k=0$ et, par raison de symétrie, $B_{kj}=0$ et $B_{kk}=D$ (où D est le coefficient de diffusion) ; l'équation se présente donc sous la forme suivante :

$$\frac{\partial W}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 W}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial z_1^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2 W}{\partial z_2^2}\right). \tag{59.1}$$

La probabilité W ne dépend évidemment que de la distance de séparation des particules, i.e. de

$$r=\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}.$$

Introduisons, à la place de $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, la variable r. L'équation (59.1), définissant la probabilité $W(r, t)$, se transformera alors en

$$\frac{\partial (Wr)}{\partial t}=2D\,\frac{\partial^2 (Wr)}{\partial r^2} \tag{59.2}$$

avec les conditions aux limites

$$W(2a,\ t)=1, \tag{59.3}$$

$$W(\infty,\ t)=0 \tag{59.4}$$

et les conditions initiales

$$W(r,\ 0)=0 \text{ avec } r>2a. \tag{59.5}$$

Dans ces conditions, la solution de l'équation (59.2) prend la forme

$$W(r,\ t)=\frac{2a}{r}-\frac{4a}{r\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{(r-2a)/2\sqrt{2Dt}} e^{-\xi^2}\,d\xi. \tag{59.6}$$

Lorsque $t\to\infty$, cette dernière tend vers la solution stationnaire qui vérifie l'équation (59.2) lorsque

$$\partial W/\partial t=0$$

et qui est égale à

$$\lim_{t\to\infty} W = \frac{2a}{r}. \tag{59.7}$$

Connaissant cette probabilité, on arrive à calculer le nombre moyen $\overline{\nu(t)}$ de chocs que subit, au cours du temps t, une particule donnée de la part des particules environnantes. Soit N_1 le nombre moyen de particules que contient l'unité de volume à l'instant $t = 0$. Le nombre moyen de chocs que subit la particule considérée de la part des autres particules, au cours du temps t, est égal à *)

$$\overline{\nu(t)} = N_1 \int W(r, t)\, dV, \tag{59.8}$$

l'intégration étant étendue à tout l'espace, sauf la sphère Σ de rayon $2a$ décrite autour du centre de la première particule.

En différentiant (59.8) par rapport à t on obtient, compte tenu de (59.2),

$$\frac{d\overline{\nu}}{dt} = N_1 \int \frac{\partial W(r, t)}{\partial t}\, dV = 8\pi N_1 D \int_{2a}^{\infty} \frac{\partial^2 (Wr)}{\partial r^2}\, r\, dr.$$

En remarquant que $\dfrac{\partial^2 (Wr)}{\partial r^2} = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \dfrac{\partial W}{\partial r}\right)$, on trouve

$$\frac{d\overline{\nu}}{dt} = 8\pi N_1 D \left[r^2 \frac{\partial W}{\partial r}\right]_{2a}^{\infty}. \tag{59.9}$$

On tire de (59.6)

$$r^2 \frac{\partial W}{\partial r} = -2a + \frac{4a}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(r-2a)/2\sqrt{2Dt}} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{2ar}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{(r-2a)^2}{8Dt}\right\}.$$

---

*) Le nombre des premiers chocs de la particule 1 avec toutes les autres (les chocs répétés de la particule 1 avec les autres particules n'étant pas pris en compte) peut s'exprimer par

$$\sum_s \delta_s,$$

où $\delta_s = 1$, si la s-ième particule est entrée, au moins une fois, en collision avec la particule considérée; dans le cas contraire $\delta_s = 0$. La sommation doit être étendue à toutes les particules (excepté la particule 1). Si les positions initiales des particules ont été données, le nombre moyen $\overline{\nu(t)}$ est égal à $\sum_s \overline{\delta_s}$, et comme

$$\overline{\delta_s} = 1 \cdot W(r_s, t) + 0 \cdot [1 - W(r_s, t)] = W(r_s, t),$$

cette moyenne est égale à $\sum_s W(r_s, t)$. Cette dernière expression peut être écrite sous la forme $\int dn\, W(r_s, t)$, dn étant égal au nombre de particules contenues dans l'élément de volume dV situé à la distance r du centre de la particule 1. De toute évidence, dn est égal soit à zéro, soit à l'unité. En admettant qu'à l'instant $t = 0$, le centre de n'importe quelle particule peut avec la même probabilité se trouver n'importe où, dans l'espace extérieur à la sphère de rayon $2a$, en

Il est facile de voir que pour $r \to \infty$, la quantité $r^2 \partial W/\partial r$ tend vers zéro. Pour $r = 2a$, ce même terme est égal à

$$r^2 \frac{\partial W}{\partial r} = -2a\left(1 + \frac{4a}{\sqrt{2\pi Dt}}\right).$$

En portant ce résultat dans (59.9), on obtient

$$\frac{d\overline{\nu}}{dt} = 16\pi N_1 Da\left(1 + \frac{4a}{\sqrt{2\pi Dt}}\right)$$

ce qui donne, après intégration,

$$\overline{\nu(t)} = 16\pi N_1 Da\left(t + \frac{8a\sqrt{t}}{\sqrt{2\pi D}}\right). \tag{59.10}$$

Lorsque t est grand ($Dt \gg a^2$), on peut négliger, dans la parenthèse, le deuxième terme devant le premier; on obtient alors

$$\overline{\nu(t)} = 16\pi N_1 Dat. \tag{59.11}$$

Cette expression est immédiate si l'on porte la valeur limite de W (59.7) dans (59.9).

§ 60. Les moyennes temporelles pour les processus aléatoires considérés comme des chaînes de Markov

Conformément au sens de la notion physique de probabilité, les probabilités d'état et les probabilités de transitions nous donnent la fréquence relative de rencontre d'un état donné ou d'une transition donnée lors de l'étude d'ensembles déterminés de systèmes identiques, ou de transitions données dans ces ensembles de systèmes Les valeurs moyennes (espérances mathématiques) sont des moyennes prises pour ces ensembles (par exemple pour un très grand nombre de particules browniennes identiques). Démontrons cependant que, pour un processus homogène dans le temps (§ 54), s'il existe une probabilité stationnaire limite, cette probabilité stationnaire d'un état quelconque est liée au temps de séjour d'un système déterminé dans cet état.

En conséquence, on peut identifier (dans le sens de ce terme précisé plus bas) les *moyennes prises à l'aide des probabilités stationnaires* d'une fonction d'état quelconque aux *moyennes temporelles* de cette même fonction évaluée pour un très long intervalle de temps. C'est pour cela que ces valeurs stationnaires moyennes sont interprétées comme les valeurs de la grandeur considérée correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique, la probabilité stationnaire

---

prenant la moyenne sur toutes les positions initiales des particules et en remarquant que $\overline{dn} = N_1 dV$, on obtient

$$\overline{\nu(t)} = \int \overline{dn}\, W(r, t) = N_1 \int W(r, t)\, dV.$$

d'un état étant elle-même interprétée comme la probabilité d'état de la statistique thermodynamique.

On notera, qu'au § 55, on a déjà donné précisément ce sens à la probabilité stationnaire. Donnons une justification à cette interprétation.

Commençons par démontrer deux théorèmes *) qui permettent d'établir ces liens.

Supposons, pour simplifier, que l'état du système est caractérisé par le seul paramètre x. On peut considérer ce paramètre comme une grandeur aléatoire x_t dépendant du temps t. Soit $f(x_t)$ une fonction d'état du système. Considérons sa moyenne temporelle

$$\tilde{f}=\frac{1}{T}\int_0^T f(x_t)\,dt.$$

Cette moyenne est une grandeur aléatoire dépendant de l'intervalle de temps T et de la valeur initiale x_0. On la notera comme suit:

$$\tilde{f}=Q(T).$$

Démontrons les deux théorèmes suivants.

1. Lorsque $T\to\infty$ la moyenne (l'espérance mathématique) de la moyenne temporelle $\overline{Q(t)}\equiv\overline{\tilde{f}}$ tend vers la moyenne (l'espérance mathématique) de $f(x)$ évaluée à l'aide de la probabilité stationnaire.

2. La probabilité de tout écart donné de la quantité $Q(T)$ par rapport à sa valeur moyenne définie en 1, tend vers zéro lorsque $T\to\infty$.

Démontrons d'abord le premier théorème. La moyenne qui nous intéresse est égale à

$$\overline{Q(T)}=\overline{\tilde{f}}=\overline{\frac{1}{T}\int_0^T f(x_t)\,dt}=\frac{1}{T}\int_0^T\overline{f(x_t)}\,dt.$$

Passons à la limite $T\to\infty$ et remarquons que, puisque la probabilité stationnaire existe, on a

$$\lim_{t\to\infty}\overline{f(x_t)}=\lim\int f(x)\,w(x_0,t,x)\,dx=$$

$$=\int f(x)\lim w(x_0,t,x)\,dx=\int f(x)\,w(x)\,dx=\overline{f}$$

*) Dans le cas d'état discrets, ces théorèmes ont été démontrés par Mieses (cf. Mieses R., *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, § 16.6) qui désigne l'ensemble de ces théorèmes sous le nom de « théorème pseudoergodique ».

($\overline{f}$ désigne ici la moyenne stationnaire). De ce fait, sur tout l'intervalle T, à l'exception d'une certaine partie de cet intervalle, dont la grandeur est indépendante de T, $\overline{f(x_t)}$ diffère de $\overline{f}$ d'une valeur aussi petite qu'on le veut et

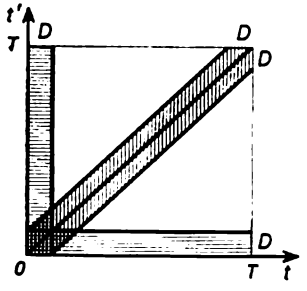


Fig. 24

$$\lim_{T\to\infty} \overline{Q(T)} = \lim \frac{1}{T} \int_0^T \overline{f(x_t)}\, dt = \overline{f}, \quad (60.1)$$

C.Q.F.D.

Pour démontrer le deuxième théorème, considérons le carré moyen de l'écart de la quantité $Q(T)$ (la dispersion) égal à

$$\overline{[Q-\overline{Q}]^2} = \overline{Q^2} - \overline{Q}^2,$$

et montrons qu'il tend vers zéro lorsque T croît indéfiniment.

En utilisant la définition de la quantité $Q(T)$, on trouve

$$\overline{|Q(T)|^2} = \frac{1}{T^2} \overline{\int_0^T \int_0^T f(x_t)\, f(x_{t'})\, dt\, dt'} = \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \overline{f(x_t) f(x_{t'})}\, dt\, dt'. \quad (60.2)$$

En remarquant que (pour $t' > t$) la probabilité des valeurs successives de x_0 (pour $t = 0$), de x (pour t) et de x' (pour t') est égale à $w(x_0, t, x)\, w(x, t'-t, x')\, dx\, dx'$, on obtient

$$\overline{f(x_t)\, f(x_{t'})} = \int\int f(x)\, f(x')\, w(x_0, t, x)\, w(x, t'-t, x')\, dx\, dx' =$$

$$= \int f(x)\, w(x_0, t, x)\, dx \int f(x')\, w(x, t'-t, x')\, dx'.$$

Dans l'expression (60.2), le domaine d'intégration sur t et t' est un carré défini par (0, 0) (0, T) (T, 0) (T, T).

En passant à la limite $T \to \infty$, remarquons qu'à l'intérieur de ce carré, partout, sauf dans une bande (hachurée verticalement sur la figure 24) entourant la diagonale $t = t'$ dont la largeur D est indépendante de T, $\int f(x')\, w(x, t'-t, x')\, dx'$ diffère aussi peu qu'on le veut de sa valeur limite pour $t'-t \to \infty$, qui est égale à

$$\lim_{t'-t\to\infty} \int f(x')\, w(x, t'-t, x')\, dx' = \int f(x')\, w(x')\, dx' = \overline{f}$$

(lorsque $t' < t$, on doit permuter t et t'). C'est pour cela que partout, sauf dans cette bande, $\overline{f(x_t)\, f(x_{t'})}$ peut être remplacé par $\overline{f} \int f(x)\, w(x_0, t, x)\, dx$. De la même façon, on peut remplacer partout, sauf dans les bandes à hachures horizontales, $\int f(x)\, w(x_0, t, x)\, dx$

[ou $\int f(x')\, w(x_0, t', x')\, dx'$ dans le triangle inférieur] par $\overline{f}$. Comme l'aire qu'on élimine ainsi est de l'ordre de DT (l'aire totale est égale à T^2), et comme la quantité $\overline{f(x_t)\, f(x_{t'})}$ est partout limitée, à la limite, on peut remplacer, dans (60.2), $\overline{f(x_t)\, f(x_{t'})}$ par $\overline{f}^2$. Il s'ensuit que

$$\lim_{T\to\infty} \overline{[Q(T)]^2} = \lim \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \overline{f(x_t)\, f(x_{t'})}\, dt\, dt' =$$

$$= \lim \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \overline{f}^2\, dt\, dt' = \overline{f}^2,$$

et par conséquent

$$\lim_{T\to\infty} \overline{[Q-\overline{Q}]^2} = \lim (\overline{Q^2} - \overline{Q}^2) = \overline{f^2} - \overline{f}^2 = 0.$$

Le fait que le carré moyen de l'écart Q tend vers zéro implique que la probabilité de tout écart Q tend aussi vers zéro. Il suffit d'utiliser le « lemme de Tchébychev », selon lequel la probabilité $p(Q)$ pour que $|Q - \overline{Q}|$ soit plus grand que a, vérifie l'inégalité

$$p(Q) < \frac{\overline{(Q-\overline{Q})^2}}{a^2}$$

et tend donc vers zéro avec $\overline{(Q - \overline{Q})^2}$. C.Q F.D.

* * *

Dans ce chapitre, on a examiné quelques applications de la théorie statistique des processus (mouvement brownien), ainsi que quelques propositions générales qui s'y rapportent.

En introduisant les probabilités de transitions et en étudiant les processus se déroulant dans des systèmes physiques constituant des « chaînes de Markov », on arrive à décrire de façon satisfaisante des phénomènes analogues au mouvement brownien.

On a aussi montré que la probabilité stationnaire est liée au « temps de séjour » du système dans l'état considéré. Cette théorie embrasse donc aussi bien les processus que les états d'équilibre thermodynamique, et met en évidence, d'une part, les fluctuations et, d'autre part, le caractère irréversible des équations phénoménologiques du processus. Ces dernières sont considérées comme des équations valables pour les valeurs moyennes avec les conditions initiales données. Le mouvement brownien d'une particule soumise à l'action de forces quasi élastiques en est un exemple. Il a été établi que la valeur moyenne du déplacement vérifie l'équation exprimant le rapprochement monotone et « irréversible » vers la position d'équilibre.

NOTES DU RÉDACTEUR

1. L'assertion selon laquelle une transition adiabatique entre deux états 1 et 2 d'un système est possible, ne serait-ce que dans un seul sens, peut être remplacée par une assertion moins rigoureuse, à savoir : *Etant donné deux états arbitraires 1 et 2 d'un système, il existe un état 3 tel qu'une transition adiabatique est possible entre cet état et chacun des états 1 et 2, ne serait-ce que dans un seul sens.* On se trouve alors en présence de quatre possibilités représentées par la figure 1, sur laquelle les flèches indiquent le sens des transitions adiabatiques correspondantes. Les deux premières possibilités n'offrent aucun élément nouveau,

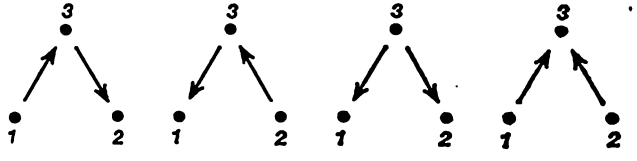


Fig. 1

puisque 1 — 3 — 2 et 2 — 3 — 1 peuvent être interprétés comme des transitions adiabatiques 1 → 2 et 2 → 1. Dans les 3e et 4e cas, on peut déterminer les différences d'énergie $E_1 - E_3$ et $E_2 - E_3$, en utilisant la méthode préconisée par l'auteur, ce qui permet de trouver la différence $E_1 - E_2 = (E_1 - E_3) - (E_2 - E_3)$.

On peut aussi utiliser une assertion encore moins rigoureuse : *Pour des états arbitraires quelconques 1 et 2 d'un système, il existe des états intermédiaires 3, 4, 5, . . ., tels qu'une transition adiabatique, ne serait-ce qu'unilatérale, peut être assurée entre deux états voisins de la suite 1, 3, 4, 5, . . ., 2.* (Bien sûr, on doit alors postuler que la valeur de la différence d'énergie qu'on cherche à déterminer est indépendante du choix des états intermédiaires.)

La détermination de l'énergie d'un système, au moyen de son introduction dans une enceinte adiabatique, se heurte à une difficulté qui nous a été signalée par l'auteur lui-même. Il existe des états (par exemple à de très hautes températures) pour lesquels il est impossible d'enfermer le système dans une enceinte adiabatique. Selon l'auteur, on doit alors faire appel à des conceptions atomistiques et déterminer l'énergie par le calcul de la somme des énergies cinétique et potentielle des atomes, ainsi que des champs de forces correspondants.

2. Afin que les concepts d'énergie et d'impulsion soient *invariants dans le sens relativiste*, on doit les unir, dans la théorie de la relativité, en un seul *quadrivecteur* impulsion-énergie. Les composantes spatiales de ce quadrivecteur forment le vecteur impulsion tridimensionnel usuel, tandis que sa composante temporelle représente l'énergie. Comme les composantes spatiales de ce quadrivecteur (i.e. du vecteur impulsion tridimensionnel usuel) sont des quantités essentiellement univoques, la quatrième composante, temporelle, i.e. l'énergie, doit être également univoque. C'est précisément comme composante temporelle du quadrivecteur impulsion-énergie qu'on doit considérer l'énergie figurant dans la formule d'Einstein $\mathcal{E} = mc^2$.

3. Les considérations exposées avaient pour objet d'élucider la notion de quantité de chaleur sans avoir à démontrer l'équation (1.22). Ces considérations ont montré que l'énergie peut être communiquée à un système, non seulement en lui fournissant du travail, ce qui entraîne une variation des paramètres extérieurs a_i, mais aussi de façon différente. L'énergie communiquée au système par cet autre procédé, i.e. sans lui fournir du travail, est une quantité de chaleur reçue par le système. L'égalité (1.22) exprime une *loi physique* (et non une définition du concept de quantité de chaleur). Cette égalité exprime le fait que la variation de l'énergie du système est causée par le travail effectué et la chaleur reçue. Ceci n'implique nullement que le système et les corps environnants soient contenus dans une enceinte adiabatique.

4. On peut préciser le sens du concept d'équilibre thermodynamique à l'aide des propositions suivantes: 1) à l'état d'équilibre thermodynamique, tous les changements macroscopiques du système cessent, ce qui signifie qu'aucun paramètre caractérisant les propriétés macroscopiques du système ne varie plus dans le temps; 2) un système parvenu à l'état d'équilibre thermodynamique demeurera dans cet état aussi longtemps que possible, à condition que les conditions extérieures ne changent pas. Le fait qu'un système se trouvant dans des conditions extérieures immuables finit par parvenir à l'état d'équilibre thermodynamique, est un *postulat* qu'on appelle parfois le *principe général de la thermodynamique*. Le processus de passage d'un système à l'état d'équilibre thermodynamique est appelé processus de *relaxation*, et le temps au bout duquel ce processus prend pratiquement fin est le *temps de relaxation*.

Le processus de relaxation peut évoluer si lentement, qu'à tout moment, l'état du système sera perçu comme un état d'«équilibre». Mais il se peut que ce ne soit pas exactement l'état d'équilibre thermodynamique, le système étant encore le siège de transformations le conduisant vers cet état qui ne sera vraiment atteint que lorsque ces dernières prendront fin. Par exemple, un corps ferromagnétique s'aimante lorsqu'on le soumet à l'action d'un champ magnétique permanent. Mais en présence d'hystérésis, l'aimantation ne dépend plus uniquement de l'intensité du champ magnétique, mais aussi de l'histoire du processus d'aimantation. Un ferromagnétique aimanté se trouve non pas dans un état d'équilibre thermodynamique, mais dans un état *métastable*.

Lorsque le temps de relaxation est tellement long qu'on ne peut espérer voir arriver le système à l'équilibre thermodynamique, on peut soumettre le système à des perturbations irrégulières s'amortissant peu à peu et mettre à profit la stabilité de l'état d'équilibre vis-à-vis de ces perturbations. En procédant ainsi on peut déterminer si l'état considéré est un état d'équilibre thermodynamique, ou un état métastable. Considérons quelques exemples.

Une brique placée sur un plan incliné est soumise à l'action de la force de pesanteur, mais est immobilisée sur ce dernier par les forces de frottement à sec. Cet état n'est pas un état d'équilibre thermodynamique. Un autre exemple frappant est donné dans le livre de John Tyndall « Heat »: « Il y a quelques années, Canon Moseley a observé et interprété un phénomène de dilatation fort curieux. La galerie de la cathédrale de Bristol avait été recouverte de feuilles de plomb. Le toit avait 60 pieds de longs, et 19 pieds et 4 pouces de large *). Les feuilles de plomb avaient été posées en 1851, mais deux ans plus tard, elles s'étaient déplacées vers le bas de 18 pouces. Le glissement se produisait constamment, depuis le jour où les feuilles de plomb avaient été mises en place. Les tentatives entreprises pour arrêter la descente, en clouant aux poutres les feuilles de plomb ne donnèrent rien, car la force qui poussait les feuilles était telle qu'elle arrachait les clous. Quelle était donc la cause de ce phénomène? Le plomb était soumis aux variations diurnes et nocturnes de la température ambiante. La chaleur qu'il recevait pendant le jour provoquait sa dilatation. Si les feuilles de plomb avaient été posées sur un bâti horizontal, elles se seraient dilatées également dans toutes les directions, mais, sur un plan incliné, elles se dilataient plus librement

*) Le pied anglais est égal à 30,48 cm ou à 12 pouces.

vers le bas que vers le haut. Par contre, au cours de la nuit, lorsque les feuilles se comprimaient, leur partie supérieure se déplaçait vers le bas plus facilement que vers le haut. Le mouvement des feuilles de plomb ressemblait à celui d'un ver de terre. Pour se déplacer chaque feuille avançait, pendant le jour, sa partie inférieure, et, pendant la nuit, sa partie supérieure. C'est ainsi que le toit s'est déplacé de 18 pouces en deux ans. Chaque variation temporaire de la température nocturne et diurne contribuait à ce mouvement; Canon Moselay constata plus tard que l'affaissement des feuilles de plomb se produisait le plus rapidement, lors des variations rapides de la température ».

Soit une brique reposant sur un plan horizontal et bloquée entre deux ressorts en hélice comprimés horizontaux, dont les extrémités opposées sont fixées à des supports verticaux. Si l'on déplace la brique, et qu'on l'abandonne ensuite à elle-même, elle ne reprendra pas sa position initiale, par suite du frottement à sec, mais s'arrêtera quelque part dans la « région de stagnation ». La brique ne se trouve pas, alors, en état d'équilibre thermodynamique. Pour s'en assurer, il suffit de soumettre le plan sur lequel repose la brique à des vibrations irrégulières, s'amortissant peu à peu. La brique se mettra alors à se déplacer sur le plan, pour enfin s'immobiliser dans la position correspondante à l'équilibre thermodynamique.

Un ferromagnétique aimanté (un aimant permanent) perd son aimantation si on le secoue, ou si on le soumet à l'action de courants alternatifs irréguliers qui s'amortissent peu à peu. On arrive ainsi à un état d'équilibre, dans lequel l'aimantation est égale à zéro. Les ferromagnétiques se comportent de façon analogue dans un champ magnétique extérieur permanent.

5. En thermodynamique, on peut entendre les termes réversibilité et irréversibilité au *sens large*, comme au *sens restreint*. On dira au sens large qu'une transformation est réversible, si l'on peut ramener le système à son état initial, en suivant *n'importe quel chemin*, et de manière qu'aucun changement n'affecte tous les corps environnants. Si l'on n'arrive pas à le faire, on dira que la transformation est irréversible au sens large du terme. Lorsqu'on dit, par exemple, que le transfert spontané de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid est irréversible, on comprend l'irréversibilité au sens large du terme. Un autre exemple d'irréversibilité, au sens large du terme est la diffusion mutuelle de deux gaz différents. En thermodynamique, on fait appel aux transformations irréversibles, au sens large du terme, dans les développements de principe à portée générale.

On dira qu'une transformation est réversible au sens restreint de ce terme, si la transformation inverse, qui ramène le système à l'état initial, non seulement ne provoque aucun changement dans les corps environnants, mais fait passer le système dans l'ordre inverse par les mêmes états intermédiaires que dans la transformation directe.

L'auteur entend la réversibilité uniquement au sens restreint de ce terme et identifie réversibilité et caractère quasi statique des transformations. Ce point de vue est pleinement justifié car il ne fait intervenir que des transformations quasi statiques pour établir différentes égalités de la thermodynamique, le système se trouvant toujours, au cours de ces transformations, en état d'équilibre, ce qui permet de lui appliquer l'équation d'état et différentes autres relations analogues.

6. Lorsqu'on dit qu'une transformation quasi statique progresse de façon infiniment lente, on sous-entend que tout changement macroscopique du système ne peut apparaître qu'au bout d'un temps très long devant le temps de relaxation τ. Si l'intervalle de temps Δt considéré ne satisfait pas à cette condition, i.e. $\Delta t \ll \tau$, le système ne peut être le siège d'aucun changement macroscopique, ou, plus exactement, ces changements sont négligeables et deviennent nuls à la limite $\Delta t/\tau \to 0$. Il faut toujours en tenir compte. Si l'on s'abstient de définir de façon précise les notions d'équilibre et de transformation quasi statique, en leur substituant des conceptions intuitives floues, on peut arriver à des conclusions erronées. Donnons-en un exemple.

Au § 8, M. A. Léontovitch démontre que toute transformation quasi statique est réversible au sens restreint de ce terme. On retrouve cette assertion dans presque tous les manuels de thermodynamique. Quel est donc son fondement? La transformation quasi statique consistant en une suite d'états d'équilibre, l'état du système n'est déterminé, à tout instant, que par la température et les paramètres extérieurs, mais leurs dérivées par rapport au temps ne caractérisent pas l'état du système. Il s'ensuit que l'état instantané du système ne dépend pas du sens d'évolution du processus quasi statique. Pour définir de façon univoque le sens d'évolution, il suffit de perturber l'état d'équilibre de façon infinitésimale. Mais si la transformation est quasi statique, le système passera irrémédiablement par des états d'équilibre. Ceci prouve la réversibilité des transformations quasi statiques. Afin d'éviter tout malentendu, il convient de préciser que lorsqu'on parle d'équilibre thermodynamique ou de transformations quasi statiques, on entend que l'équilibre thermodynamique est caractérisé de façon univoque par les mêmes paramètres extérieurs et par la température du système, et non pas par les dérivées de ces paramètres par rapport au temps. Il arrive que, négligeant cet aspect de la question et insistant sur l'évolution infiniment lente des transformations, certains auteurs réfutent la proposition énoncée plus haut et soutiennent l'existence de transformations quasi statiques irréversibles. A titre d'exemple, ces auteurs mentionnent le frottement à sec, l'aimantation des ferromagnétiques (ou la polarisation des matériaux ferroélectriques) caractérisés par l'existence d'hystérésis dans des champs forts, et, enfin, la déformation plastique des corps. Ces auteurs affirment que, mathématiquement, l'évolution quasi statique de ces transformations peut être irréversible. On peut rétorquer que le caractère quasi statique des transformations irréversibles (si ces dernières existent réellement) ne peut être prouvé que par des méthodes physiques et seulement physiques, car il s'agit là d'un problème d'expérimentation et de théorie physique, ne pouvant être résolu à l'aide de modèles mathématiques abstraits. Il ne faut jamais perdre de vue le fait que toute idéalisation et tout modèle d'un phénomène ont un domaine de validité limité et qu'on ne peut savoir a priori quelle est l'étendue de ce domaine de validité. A titre d'exemple, analysons les trois phénomènes cités ci-dessus. Tous les trois sont des phénomènes irréversibles, mais l'on peut contester énergiquement le fait qu'ils puissent être quasi statiques. Comme la théorie de ces phénomènes présente des insuffisances, on s'appuiera surtout sur les données expérimentales.

Commençons par le frottement à sec, plus précisément par le cas du frottement de glissement d'un corps reposant sur un plan horizontal. Ce qui importe, c'est que le frottement à sec s'accompagne d'un effet de stagnation et que la force de frottement correspondant à une vitesse presque nulle du corps est décrite par une caractéristique non seulement décroissante, mais aussi discontinue. Il s'ensuit que, pour mettre en mouvement un corps au repos, on doit appliquer à ce corps une certaine force minimale de valeur finie. Aussitôt après, vu l'allure décroissante de la caractéristique, le corps se met en mouvement à une vitesse finie. Un effet analogue peut se manifester lorsqu'on essaie d'inverser le sens du mouvement; on observe alors un saut de la vitesse de mouvement. C'est là un fait de principe, qui ne peut être éliminé par l'amélioration de la précision des mesures. Par conséquent, le glissement d'un corps s'accompagnant d'un frottement à sec est une transformation qui ne peut être quasi statique. Pour que ce phénomène devienne quasi statique, il faudrait utiliser un très bon lubrifiant (à la limite, un lubrifiant parfait). Mais, dans ce cas, le frottement disparaît, et avec lui, le caractère irréversible de la transformation. Pour vérifier, par la pratique, l'évolution des phénomènes, le lecteur est invité à essayer de déplacer une lourde armoire. Il constatera alors qu'on ne peut réaliser ce déplacement de façon quasi statique.

Le caractère non quasi statique du frottement à sec peut être démontré à l'aide d'un exemple concret. Lorsqu'on fait glisser l'archet sur les cordes d'un violon, on en extrait un son, même si la vitesse de déplacement de l'archet est

très petite. Un effet de même espèce, le crissement, se manifeste lorsqu'un corps solide glisse sur un autre corps solide, quoique les fréquences acoustiques produites puissent se trouver au-delà du seuil d'audibilité. Or, on sait que la production des sons est un phénomène macroscopique non statique.

L'aimantation d'un corps ferromagnétique, en présence d'hystérésis, est une transformation irréversible qui n'est pas quasi statique ; le caractère non quasi statique de cette transformation se manifeste nettement dans l'effet Barkhausen, l'émission de bruits accompagnant l'aimantation dans les champs forts, même si le taux de variation du champ magnétique est très petit. Physiquement, cet effet résulte de la croissance par saut du volume des domaines et du changement de leur orientation, au cours de l'aimantation. On pourrait rétorquer que ce phénomène se déroule à un niveau microscopique, se présente sous la forme de fluctuations et n'est donc pas macroscopique. Cependant, à la différence des fluctuations, cette transformation n'évolue pas spontanément, mais seulement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Deuxièmement, chaque domaine, et à fortiori la multitude des domaines existant dans un corps, sont des objets macroscopiques. Le procédé le plus direct d'observation visuelle des domaines est celui des figures de poudre. On recouvre la surface soigneusement polie du ferromagnétique d'une mince couche de liquide contenant en suspension des particules d'une poudre ferromagnétique (par exemple Fe_2O_3) réduit à l'état de poudre fine. Les particules se déposent de préférence, là où le champ magnétique est le plus hétérogène, i.e. aux frontières entre les domaines, et font ainsi apparaître leurs contours. Les « figures de poudre » ainsi produites sont nettement visibles au microscope sous faible grossissement. L'étude des oscillogrammes de l'effet Barkhausen, ainsi celle des figures de poudre, ont permis d'évaluer approximativement le volume et les dimensions linéaires des domaines. On a déterminé que le volume d'un domaine est de l'ordre de 10^{-6} cm³. La longueur des domaines peut atteindre 2 à 3 mm. Des méthodes analogues d'observation des domaines sont utilisées pour l'étude des ferroélectriques. Ces domaines ont des dimensions macroscopiques.

On retrouve la même situation dans le cas de la déformation plastique. Ici, le rôle des domaines est assumé par les dislocations. La déformation plastique n'est pas une transformation quasi statique. Considérons, par exemple, l'allongement d'une tige suspendue verticalement, sous l'action d'une charge. Si l'on fait croître lentement la charge appliquée, on observe d'abord une déformation élastique qui constitue une transformation quasi statique. Une fois la limite d'élasticité atteinte (notion qui n'est définie ni bien nettement, ni de façon univoque), on accède au domaine de la déformation plastique (domaine de fluage), qui est liée au déplacement et à la multiplication des dislocations. Pour expliquer pourquoi cette transformation n'est pas quasi statique, on invoquera les mêmes raisons que celles qui ont été avancées dans le cas d'un corps ferromagnétique à hystérésis. Le caractère non quasi statique de la déformation plastique ressort aussi du fait que cette dernière aboutit à la rupture de la tige, même si l'accroissement de la charge est très lent. (Dans le domaine de fluage, la rupture se produit, même lors de la diminution de la charge appliquée.)

Ces différents exemples sont suffisamment nets pour que l'on puisse émettre des doutes sur le caractère quasi statique des transformations lentes évoluant dans les systèmes doués de « mémoire ». Dans les applications techniques, on appelle système à « mémoire », tout système dont l'état final dépend non seulement des valeurs des paramètres extérieurs, mais encore du chemin suivi pour arriver à l'état final. Ce serait le cas, par exemple, si, au cours de la transformation du système le lien entre ses paramètres intérieurs et les paramètres extérieurs était différentiel, au lieu d'être fini. Dans ces conditions, le résultat de la transformation dépendrait du chemin d'intégration et ne serait donc pas univoque. Or, les exemples donnés ci-dessus témoignent que si ces transformations sont irréversibles, elles ne peuvent évoluer de façon quasi statique. C'est pour cette raison que ces transformations ont été exclues de la définition des transformations quasi statiques.

On est en droit d'affirmer que les véritables états d'équilibre sont ceux qui sont déterminés de façon univoque par les valeurs des paramètres extérieurs et par la température du système. Les états apparaissant dans les systèmes à mémoire et qui semblent être des états d'équilibre ne satisfont pas en général à cette condition. Comme ces états peuvent subsister pendant un temps assez long, on pourrait les appeler états d'équilibre bloqué. Néanmoins, cet état de fait ne joue aucun rôle lorsqu'il s'agit de définir les transformations quasi statiques. Ce qui compte surtout, c'est que, dans les transformations se présentant comme une succession d'états d'équilibre bloqué, le passage d'un état au suivant s'effectue par saut. C'est la cause physique de l'irréversibilité de ces transformations, et du fait qu'elles ne peuvent être quasi statiques.

7. On peut donner une interprétation plus évidente du terme $-V\,dp$. Il a été indiqué au § 10 que l'enthalpie d'un système pouvait être interprétée comme l'énergie du « système élargi ». Dans le cas d'un système élargi, le poids du piston chargé, rapporté à l'unité de surface du piston (la pression extérieure), est un paramètre extérieur. On peut faire varier cette pression extérieure en augmentant ou en diminuant la charge. Imaginons que hors du cylindre se trouve, à côté du piston et à la même hauteur que ce dernier, un support horizontal sur lequel repose une charge P. La charge P possède une énergie potentielle égale à Ph. Transportons sur le piston une partie ΔP de la charge. L'énergie du système élargi s'en trouve accrue de $h\Delta P$. Fournissons à présent une quantité de chaleur dQ au système élargi. D'après le premier principe de la thermodynamique, $dH = dQ + h\Delta P$. La charge transportée ΔP exerce sur le piston une pression supplémentaire $dp = \Delta P/S$. Par conséquent

$$dH = dQ + hSdp = dQ + V\,dp,$$

d'où on déduit l'équation (1.57). Dans cette interprétation, le « système élargi » est un *système ouvert*, en ce sens que la quantité de substance qu'il contient (masse de la charge) peut varier.

8. Actuellement, on procède à l'étalonnage des deux échelles en utilisant un *seul* point de température. On attribue, dans les deux échelles, la même température, égale à 273,16 K, au *point triple de l'eau* (§ 38). L'échelle de température et la valeur de l'unité de température elle-même s'en trouvent définies de façon univoque. Bien entendu, les valeurs des principaux points de température sont également définies de façon univoque. Par exemple, la température de fusion de la glace, à la pression normale, est égale à 273,15 K environ, et l'intervalle entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau, à la pression normale, sera divisé en 100 parties approximativement égales.

9. Le condensateur n'est pas un système isolé. Il fait partie d'un grand système formé par l'air et par les corps environnants. En considérant que la température T du grand système est constante, on peut dire que le condensateur est un « système contenu dans un thermostat ». La valeur instantanée de l'énergie totale E de ce système dépend de toutes ses coordonnées et impulsions généralisées. On peut prendre pour l'une des coordonnées généralisées du condensateur la valeur instantanée de sa charge e. On peut donc représenter E sous la forme

$$E = \frac{e^2}{2C} + E',$$

où E' est une fonction des autres coordonnées et impulsions généralisées du condensateur. Il est essentiel que E' ne dépend pas de e. La valeur de E varie, au cours du temps, du fait de l'échange d'énergie entre le condensateur et le thermostat qui le contient. D'après la thermodynamique statistique (cf. § 15, partie II)

$$e\frac{\overline{\partial E}}{\partial e} = \frac{1}{C}\overline{e^2} = kT,$$

d'où

$$\overline{e^2} = C\,kT.$$

La valeur moyenne de la charge est égale à zéro : $\overline{e} = 0$, puisque la probabilité pour que la charge soit négative ou positive est la même. Par conséquent, $\overline{\Delta e^2} = \overline{e^2} = C\,kT$. Dans le raisonnement précédent, on a considéré e comme une grandeur continuellement variable. Par conséquent, la charge e doit être notablement plus grande que la charge élémentaire $e_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGSE, ce qui implique que la capacité C doit vérifier la condition

$$C \gg \frac{e_0^2}{kT}.$$

Pour $T = 300$ K, cette condition donne

$$C \gg \frac{4{,}8^2 \cdot 10^{-20}}{1{,}38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}.$$

10. La démonstration de cette assertion se fonde essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle la charge e est concentrée et ne peut se répartir dans le volume ou à la surface de la goutte. Si la charge se trouve hors de la goutte, elle est attirée vers le centre de celle-ci. La même chose se produit lorsque la charge se trouve à l'intérieur de la goutte. En effet, menons, dans ce dernier cas, une corde AB telle que la charge e se trouve au centre de la corde (fig. 2). Les parties ACB et ADB de la goutte attirent la charge e dans des directions opposées. Mais, comme l'attraction exercée par la plus grande partie ADB de la goutte est la plus forte, la force résultante sera dirigée vers ADB, plus précisément vers le centre de la goutte (par raison de symétrie). La force s'annule dès que la charge e se trouve au centre de la goutte, c'est-à-dire en position d'équilibre.

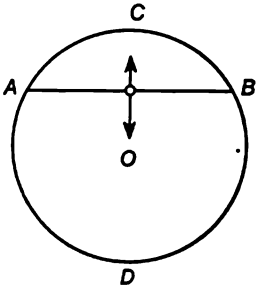


Fig. 2

Si l'électricité n'avait pas une structure atomistique et se présentait sous la forme d'un fluide continu pouvant se déplacer librement dans la goutte, à l'état d'équilibre, la charge serait uniformément répartie à la surface de la goutte. Dans ce cas, la formule définitive (3.108) serait celle proposée par Thomson, à une époque où la structure atomistique de l'électricité n'avait pas encore été démontrée.

11. Il est facile de s'assurer que l'équation (3.114) peut s'écrire sous la forme

$$(x-1)^2\,(x^2+2x+3) = 3 - 4b. \tag{1}$$

Comme le trinôme carré $x^2 + 2x + 3$ a des racines imaginaires, il est positif pour toutes les valeurs réelles de x. Lorsque x est réel, le premier membre de l'équation (1) est essentiellement positif et s'annule pour $x = 1$, la racine $x = 1$ étant une racine double. Pour que l'équation (3.114) ait des racines réelles, il faut que $3 - 4b \geqslant 0$, i.e. $b \leqslant 3/4$. Il va de soi que ces racines sont des fonctions continues du paramètre b. En différentiant l'équation (3.114) par rapport à b on trouve

$$\frac{dx}{db} = \frac{1}{1-x^3}, \tag{2}$$

où x désigne n'importe quelle racine de cette équation. Il s'ensuit que, lorsque $x < 1$, la croissance de b s'accompagne de celle de x. Au contraire, pour $x > 1$, la racine décroît.

Pour $b = 0$, l'équation (3.114) se réduit à $x^4 - 4x = 0$ et possède deux racines réelles: $x_1 = 0$ et $x_2 = \sqrt[3]{4}$. Lorsque b augmente, la première racine augmente et la seconde diminue; pour $b = 3/4$, les deux racines fusionnent en une seule racine multiple $x_1 = x_2 = 1$. On voit donc que, lorsque b varie entre 0 et 3/4, l'équation (3.114) a deux racines positives, x_1 étant inférieur à l'unité et x_2 supérieur à l'unité.

Lorsque b est négatif et augmente en valeur absolue, la première racine diminue, et comme pour $b = 0$, cette racine est égale à zéro, elle est négative lorsque b est négatif. La deuxième racine reste, elle, positive et supérieure à $\sqrt[3]{4}$ et croît indéfiniment lorsque $b \to -\infty$. Ainsi, pour $b < 0$ l'équation (3.114) possède une seule racine positive.

Evaluons les valeurs approchées des racines x_1 et x_2 pour $0 < b < 3/4$. La plus petite racine $x_1 < 1$. Si l'on néglige x_1^4 dans (3.114), on obtient $x_1 \approx b$. Pour préciser cette valeur, posons

$$x_1 = b + \beta_1,$$

où β_1 est une petite correction. En négligeant les puissances supérieures de β_1, on écrira (3.114) sous la forme

$$b^4 + 4b^3\beta_1 - 4\beta_1 = 0,$$

d'où

$$\beta_1 = b^4/4\,(1 - b)^3 \approx b^4/4,$$

puisque, dans l'approximation considérée, on doit négliger b^3 au dénominateur. Ainsi,

$$x_1 = b\,(1 + b^3/4 + \ldots).$$

Calculons l'autre racine x_2. Puisque $x_2 > 1$, on peut négliger d'abord le dernier terme dans l'équation (3.114), ce qui donne $x_2 \approx \sqrt[3]{4}$. Posons pour préciser

$$x_2 = \sqrt[3]{4} + \beta_2$$

et substituons dans (3.114) en ne gardant que les premières puissances de β_2. On trouve alors

$$3\beta_2 + b = 0, \quad \beta_2 = -b/3, \quad x_2 = \sqrt[3]{4}\,(1 - b/3\sqrt[3]{4}).$$

12. En coordonnées cartésiennes, $K = m\dot{x}^2/2$, $U = m\omega^2x^2/2$, où m est la masse de la particule. Dans ce système de coordonnées, l'impulsion est $P = P = \partial K/\partial\dot{x} = m\dot{x}$, et la fonction de Hamilton s'écrit

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2x^2}{2}$$

Introduisons les coordonnées généralisées q et les impulsions généralisées p en posant $q = \sqrt{m}x$. On a alors $K = \dot{q}^2/2$, $p = \partial K/\partial\dot{q} = \dot{q}$; par conséquent,

$$H = K + U = \frac{1}{2}\,(p^2 + \omega^2q^2).$$

Ainsi, si l'on utilise, dans l'étude de l'oscillateur harmonique, les coordonnées et les impulsions généralisées, il est inutile d'imposer la contrainte $m = 1$.

13. On peut clairement illustrer, de la façon suivante, le changement de forme et l'invariabilité de l'aire occupée par les points de phase, en prenant pour exemple le cas d'un oscillateur harmonique. En différentiant par rapport au temps l'équation de Hamilton

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\omega^2q, \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p$$

on trouve les accélérations du point de phase:

$$\ddot{q}=\dot{p}=-\omega^2 q, \quad \ddot{p}=-\omega^2\dot{q}=-\omega^2 p.$$

Il s'ensuit que le point de phase se déplace de la même façon qu'un point matériel soumis à l'action d'une force centrale quasi élastique. Dans le plan q, p, ce point décrit une ellipse avec une fréquence cyclique ω, i.e. avec une période constante $T = 2\pi/\omega$. La *loi de la conservation des aires* s'applique à ce mouvement. Les demi-axes de l'ellipse sont donnés par les formules (1.14), i.e. par l'énergie E. On en conclut que les ellipses correspondant à des valeurs différentes de E sont semblables. Soient deux ellipses 1 et 2 correspondant aux énergies E_1 et E_2 (fig. 3). Après le déplacement effectué pendant le temps t, les droites OCA et ODB viennent occuper les positions $OC'A'$ et $OD'B'$; en vertu de la loi des aires, les surfaces hachurées sont égales, quoique leurs formes soient, à vrai dire, différentes.

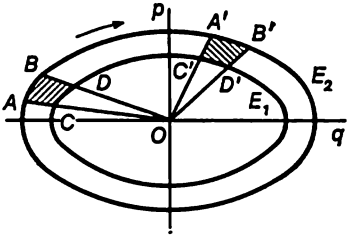


Fig. 3

14. Introduisons deux systèmes arbitraires de coordonnées généralisées q et Q liés entre eux par les relations

$$q_l = q_l\,(Q_1, Q_2, \ldots, Q_n). \tag{1}$$

Les vitesses généralisées seront alors définies par

$$\dot{q}_l=\sum_{k=1}^{n} \frac{\partial q_l}{\partial Q_k}\,\dot{Q}_k, \tag{2}$$

ce qui signifie que les vitesses généralisées sont liées, les unes aux autres, par des relations *linéaires*. Les impulsions généralisées correspondant aux coordonnées généralisées introduites s'expriment par les relations

$$p_l=\frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{q}_l}, \quad P_l=\frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{Q}_l}. \tag{3}$$

L'invariance du volume de phase implique que le jacobien de la transformation est égal à l'unité, i.e.

$$D \equiv \frac{\partial\,(P_1, P_2, \ldots, P_n, Q_1, Q_2, \ldots, Q_n)}{\partial\,(p_1, p_2, \ldots, p_n, q_1, q_2, \ldots, q_n)}=1. \tag{4}$$

Ecrivons ce jacobien sous la forme

$$D = \begin{vmatrix} \left|\dfrac{\partial P}{\partial p}\right| & \left|\dfrac{\partial P}{\partial q}\right| \\ \left|\dfrac{\partial Q}{\partial p}\right| & \left|\dfrac{\partial Q}{\partial q}\right| \end{vmatrix}, \tag{5}$$

où, pour simplifier, on a désigné par $|\,\partial P/\partial p\,|$, $|\,\partial P/\partial q\,|$, $|\,\partial Q/\partial p\,|$, $|\,\partial P/\partial q\,|$ les jacobiens correspondants d'ordre n. Comme Q est indépendant de p, $|\,\partial Q/\partial p\,| = 0$, puisque tous les éléments $\partial Q_l/\partial p_k$ sont nuls. C'est pourquoi en vertu du

théorème connu de Laplace

$$D=\left|\frac{\partial P}{\partial p}\right|\left|\frac{\partial Q}{\partial q}\right|. \tag{6}$$

Pour calculer les éléments du premier jacobien, on remarquera que $P_i = \partial E_{\text{cin}}/\partial \dot{Q}_i$. Comme la dérivée par rapport à $\dot{Q}_i$ sert à calculer $\partial P_i/\partial p_k$, on doit considérer cette dérivée en fonction des vitesses $\dot{Q}_i$, d'où

$$\frac{\partial P_i}{\partial p_k}=\frac{\partial}{\partial p_k}\left(\frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{Q}_i}\right)=\sum_{l=1}^{n}\frac{\partial^2 E_{\text{cin}}}{\partial \dot{Q}_l\,\partial \dot{Q}_i}\frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial p_k}.$$

Or, comme selon (2), $\dot{Q}_l$ est une fonction linéaire de $\dot{q}_k$ et donc une fonction linéaire de p_k, $\partial Q_l/\partial p_k$ ne dépend que des coordonnées Q. On peut écrire la formule précédente sous la forme

$$\frac{\partial P_i}{\partial p_k}=\frac{\partial}{\partial \dot{Q}_i}\sum\frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial \dot{Q}_l}\frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial p_k}=\frac{\partial}{\partial \dot{Q}_i}\left(\frac{\partial E_{\text{cin}}}{\partial p_k}\right)$$

ou

$$\frac{\partial P_i}{\partial p_k}=\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{7}$$

En vertu de (2)

$$\frac{\partial \dot{q}_l}{\partial \dot{Q}_k}=\frac{\partial q_i}{\partial Q_k}$$

En permutant i et k, on obtient

$$\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{Q}_l}=\frac{\partial q_k}{\partial Q_l} \tag{8}$$

Par conséquent,

$$\left|\frac{\partial P}{\partial p}\right|=\left|\frac{\partial q}{\partial Q}\right|. \tag{9}$$

Ainsi,

$$D=\left|\frac{\partial Q}{\partial q}\right|\left|\frac{\partial q}{\partial Q}\right|=1, \tag{10}$$

ce qui prouve l'invariance du volume de phase par rapport aux transformations des coordonnées généralisées.

15. Dans la définition que l'on donne du « collectif », on doit préciser ce que signifie l'expression « quel que soit le choix », sinon, on risque d'aboutir à des contradictions. Puisque le choix de la sous-suite peut être « arbitraire », la suite peut être choisie de telle sorte qu'à chacun de ses éléments corresponde la valeur x_1. Pour une telle suite $W'(x_1) = 1$, et la relation (3.6b) ne sera pas vérifiée dans le cas général.

Pour éviter toute contradiction, on peut formuler la proposition 2 de la façon suivante:

Quelle que soit la loi de sélection, *établie avant l'essai*, de la sous-suite de n' éléments, appartenant à une suite n, il existe une limite

$$W'(x)=\lim_{n'\to\infty}\frac{n'(x)}{n'}. \tag{3.6a}$$

telle que

$$\frac{W'(x_1)}{W'(x_2)} = \frac{W(x_1)}{W(x_2)}. \tag{3.6b}$$

La « loi de sélection » de la sous-suite n' est établie avant l'essai en procédant, par exemple, de la façon suivante. Ne connaissant rien de la suite n, choisissons, parmi les entiers naturels 1, 2, 3, . . ., une sous-suite arbitraire infinie m_1, m_2, m_3, . . . Puis passons à l'« essai », i.e. à la formation de la suite n, et sélectionnons, dans cette suite, les éléments numérotés m_1, m_2, . . . On obtient alors une sous-suite infinie n' qui doit vérifier les conditions (3.6a) et (3.6b).

16. Bien entendu, on peut écrire la *distribution microcanonique*, sans faire appel aux *fonctions singulières* analogues au symbole de Dirac $\delta(\xi)$. Pour cela, on doit passer de la densité de probabilité *volumique* $w(X)$ à la densité de probabilité *superficielle* $\sigma(X)$ sur la surface multidimensionnelle d'énergie $H(X) = E$ délimitant le volume de phase occupé par le système étudié. Selon la formule (7.4), la densité de probabilité volumique n'est différente de zéro et égale à une constante que dans la couche délimitée par les surfaces $H(X) = E$ et $H(X) = E + \Delta E$. Dans cette couche l'élément de volume de l'espace des phases peut s'écrire sous la forme $dX = \Delta N d\Sigma$, où ΔN est l'épaisseur de la couche considérée suivant la normale et $d\Sigma$ l'aire d'un élément de la surface $H(X) = E$. La densité de probabilité superficielle σ se déduit de la condition

$$\sigma\, d\Sigma = w\, dX = w\, d\Sigma\, \Delta N,$$

d'où

$$\sigma = w\, \Delta N.$$

On peut déterminer l'épaisseur ΔN à partir de la relation

$$\Delta E = \frac{\partial H}{\partial N} \Delta N = |\mathrm{grad}\, H|\, \Delta N,$$

où grad H doit être calculé dans l'espace des phases multidimensionnel. On obtient ainsi

$$\sigma = \frac{w\, \Delta E}{|\mathrm{grad}\, H|};$$

comme w et ΔE sont constants,

$$\sigma = \frac{\alpha}{|\mathrm{grad}\, H|}. \tag{1}$$

On détermine la constante α à partir de la condition de normalisation

$$\int \sigma\, d\Sigma = \alpha \int \frac{d\Sigma}{|\mathrm{grad}\, H|} = 1, \tag{2}$$

l'intégration étant étendue à la totalité de la surface fermée de l'énergie, entourant le volume de phase occupé par le système.

17. Pour exprimer le volume de la sphère à $3N$ dimensions en fonction de l'énergie, on procède de la façon suivante.

Le volume de cette sphère est donné par l'intégrale

$$Y = \int \ldots \int_{K(P)<\varepsilon} dP_{1x}\, dP_{1y} \ldots dP_{Nz}.$$

Effectuons un changement de variables en posant $P_i = \sqrt{\varepsilon}\, p_i$. Comme l'énergie cinétique $K(P)$ est une fonction quadratique homogène des impulsions, on peut

écrire

$$K(P) = (\sqrt{\varepsilon})^2 K(p) = \varepsilon K(p),$$

de sorte que

$$Y = \int \ldots \int_{K(P)<1} \varepsilon^{3N/2} dp_{1x}\, dp_{1y} \ldots dp_{Nz} = C\varepsilon^{3N/2},$$

où

$$C = \int \ldots \int dp_{1x}\, dp_{1y} \ldots dp_{Nz},$$

i.e. ne dépend pas de ε.

18. Pour préciser la signification du théorème de Gibbs relatif à un système contenu dans un thermostat, il est utile d'analyser les deux problèmes suivants.

1. Démontrer le théorème de Gibbs en supposant que le rôle du thermostat est assumé par un corps solide, composé de particules exécutant de petites vibrations sous l'action de forces quasi élastiques.

Solution. La fonction de Hamilton relative au thermostat peut être écrite sous la forme $H = \frac{1}{2}\sum (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$ et représente une fonction quadratique homogène des coordonnées et des impulsions. Ce résultat est suffisant pour que l'on puisse appliquer ici la démonstration donnée au § 10 pour le cas où le rôle du thermostat est assumé par un gaz parfait.

2. Démontrer le théorème de Gibbs en supposant que l'énergie potentielle du thermostat est une *fonction homogène* des coordonnées de m-ième puissance, m étant un nombre positif quelconque.

Solution. Le problème consiste à calculer l'intégrale à $6N$ dimensions

$$Y_2(\varepsilon) = \int \ldots \int_{K+U<\varepsilon} dP_{1x}\, dP_{1y} \ldots dP_{Nz}\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_N.$$

Nous supposons que K ne dépend pas des coordonnées. Puisque K est une fonction quadratique homogène des impulsions, en intégrant, d'abord, par rapport aux impulsions, on obtient

$$Y_2(\varepsilon) = \int_{U<\varepsilon} dx_1 \ldots dz_N \int_{K<\varepsilon-U} dP_{1x} \ldots dP_{Nz} = \int_{U<\varepsilon} C(\varepsilon - U)^{3N/2} dx_1 \ldots dz_N,$$

où C ne dépend ni de ε, ni des coordonnées. Effectuons un changement de variables dans la dernière intégrale, en posant $x_i = \sqrt[m]{\varepsilon}\, x_i'$ $(i = 1, 2, \ldots)$. On aura alors

$$Y_2(\varepsilon) = \int \ldots \int_{U(x_1', \ldots, z_N')<1} C[\varepsilon - \varepsilon U(x_1', \ldots, z_N')]^{3N/m} dx_1' \ldots dz_N' =$$

$$= \text{const} \cdot \varepsilon^{3N(1/2+1/m)},$$

où la constante ne dépend pas de ε. On peut donc utiliser les raisonnements du § 10, en posant $\sigma = 3N(1/2 + 1/m) - 1$. L'intégrale doit alors converger, car, autrement, l'équilibre thermodynamique serait impossible. De ce fait m ne peut être négatif.

19. Soit Θ le diviseur intégrant de l'expression $dE + \Sigma A_i da_i$, dépendant de la température T, mais indépendant des paramètres a_i. Dans ces conditions,

l'expression

$$\frac{1}{\Theta}\left(dE+\sum A_i\,da_i\right)=\frac{1}{\Theta}\left[\frac{\partial E}{\partial T}\,dT+\sum\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)da_i\right]$$

est une différentielle totale. C'est pourquoi

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{1}{\Theta}\frac{\partial E}{\partial T}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{\Theta}\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)$$

ou

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)\frac{d\Theta}{dT}=\Theta\frac{\partial A_i}{\partial T}.$$

Mais, comme T est, lui aussi, un diviseur intégrant

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)\frac{dT}{dT}=\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)=T\frac{\partial A_i}{\partial T}.$$

Supposons d'abord que, ne serait-ce que pour une seule valeur de i, $\partial A_i/\partial T\neq 0$. Dans ce cas, on peut diviser membre à membre les deux dernières égalités, ce qui donne

$$\frac{d\Theta}{\Theta}=\frac{dT}{T},$$

d'où $\Theta = kT$. Mais si $\partial A_i/\partial T = 0$ pour tous les i, $\partial E/\partial a_i = -A_i$. Il s'ensuit que E est de la forme $E = E_1(T) + E_2(a_1, a_2, \ldots, a_n)$. On a alors $dE + \sum A_i da_i = dE_1(T)$, ce qui signifie que n'importe quelle fonction de température $\Theta = (T)$ est un diviseur intégrant de l'expression $dE + \sum A_i da_i$. Or, cette expression représente la chaleur reçue par le système. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle $\partial A_i/\partial T = 0$ implique que la chaleur reçue par le système, ainsi que le travail fourni par ce dernier ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du système et non pas du chemin suivi. L'éventualité du cas où $\partial A_i/\partial T = 0$, pour tous les i, est donc à exclure.

20. La valeur de l'intégrale statistique *ne dépend pas* du choix des coordonnées généralisées et des impulsions généralisées correspondantes. Cette assertion découle directement du théorème démontré au § 2 et selon lequel le volume de phase est invariant par rapport à la transformation des coordonnées et des impulsions généralisées (voir note 14 du rédacteur). S'il en était autrement, l'énergie libre du système, et donc les résultats physiques, dépendraient non seulement des paramètres extérieurs et de la température, mais encore du choix des coordonnées, ce qui est évidemment dénué de sens.

21. Pour démontrer la relation

$$\overline{q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}}=\Theta \tag{1}$$

l'auteur impose à la fonction H la contrainte suivante

$$\left[q_i e^{-H/\Theta}\right]_{q_i=-\infty}^{q_i=+\infty}=0. \tag{2}$$

En fait, cette contrainte, en tant que condition indépendante, est superflue, car si l'égalité (2) n'est pas vérifiée, l'équilibre thermodynamique est impossible.

Démontrons la relation (1), sans imposer explicitement la contrainte (2). Considérons, à cet effet, un grand système mécanique énergétiquement isolé et se trouvant à l'état d'équilibre thermodynamique. On peut admettre que chaque petite partie du système se trouve placée dans un thermostat, constitué par

la partie restante du grand système. Comme l'énergie cinétique de tout système est égale à la somme des énergies cinétiques de ses parties, on peut appliquer au grand système le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté, que l'on exprimera sous la forme

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \Theta.$$

En remarquant que la moyenne statistique est égale à la moyenne temporelle, on écrira

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \partial t = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p_i \dot{q}_i \, dt =$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p_i \, dq_i = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} [p_i q_i]_0^T - \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T q_i \, dp_i.$$

Le premier terme du second membre de cette égalité est égal à zéro, car à l'équilibre thermodynamique, les grandeurs p_i et q_i dans un système fermé ne peuvent être infinies. Par conséquent,

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = -\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T q_i \, dp_i = \lim_{T\to\infty} \int_0^T q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \, dt = \overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}}.$$

Pour un système énergétiquement isolé, on a donc

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \Theta.$$

Par conséquent, la même relation est valable pour un système contenu dans un thermostat, comme on l'avait affirmé au début de cette note.

Supposons maintenant que pour tous les i on a

$$q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = k_i q_i^2$$

et par suite

$$H = \sum \frac{1}{2} k_i q_i^2 + K(p).$$

Dans ce cas, la relation (1) exprime l'équipartition de l'énergie potentielle entre les degrés de liberté.

Tout ce qui vient d'être dit s'applique également à la démonstration de la relation

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq k.$$

22. On peut démontrer le théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté, ainsi que les relations plus générales (15.3), (15.4), (15.6) et (15.7), en partant directement de la *distribution microcanonique* (voir note 16 du rédacteur). Il faut utiliser pour cela le théorème de Gauss-Ostrogradski sur la transformation de l'intégrale de surface en intégrale volumique, appliquée à l'espace multidimensionnel. En désignant, pour simplifier l'écriture,

les coordonnées et les impulsions du système fermé par x_i, on a

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \alpha \oint x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \frac{d\Sigma}{|\operatorname{grad} H|} = \alpha \oint x_i \cos(N, x_j)\, d\Sigma.$$

Selon le théorème de Gauss-Ostrogradski, cette quantité est égale à

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \alpha \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j}\, dX.$$

Comme x_i et x_j sont des variables indépendantes, $\partial x_i/\partial x_j = \delta_{ij}$ (avec $\delta_{ij}=1$ lorsque $i=j$, et $\delta_{ij}=0$ lorsque $i \neq j$) et, par suite,

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \alpha\delta_{ij} \int dX = \alpha X \delta_{ij},$$

où X est le volume de l'espace des phases du système fermé, délimité par la surface d'énergie de ce dernier et donc une constante. La quantité αX est elle aussi constante, c'est-à-dire qu'elle est la même pour tous les i et j. La formule ci-dessus exprime toutes les relations généralisant le théorème de l'équipartition. Pour déterminer la constante αX, il suffit de supposer qu'une partie quelconque du système est constituée par un gaz parfait, pour lequel on connaît cette constante. Soulignons que, dans la démonstration ci-dessus, on a supposé uniquement que le volume de phase occupé par le système était *limité*. Or, c'est à cette condition seulement que l'équilibre thermodynamique peut avoir lieu.

23. Si la corde est faiblement incurvée, on peut négliger la variation de la tension longitudinale T qui en résulte. Mais, du fait de l'incurvation, les tensions aux extrémités d'un élément dx de la corde ont des directions différentes, ce qui engendre une force perpendiculaire à la corde. Si l'incurvation de la corde est faible, cette force est égale à

$$T\left\{\frac{\partial q(x+dx)}{\partial x} - \frac{\partial q(x)}{\partial x}\right\} = T\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}\, dx$$

et dirigée de la position d'équilibre de la corde. Désignons par $F\,dx$ la force extérieure agissant sur l'élément dx et orientée vers la position d'équilibre. On aura donc à l'équilibre

$$T\frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = F.$$

Supposons que la force extérieure ne s'exerce que sur un petit segment Δl de la corde. En intégrant l'équation ci-dessus sur ce segment, on obtient

$$\int_{\Delta l} T\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}\, dx = \int_{\Delta l} F(x)\, dx.$$

Supposons que la longueur du segment Δl diminue, en tendant vers le point x_0, mais de façon que l'intégrale $\int F(x)\, dx$ reste finie. Notons $\rho\Theta$ la valeur de cette intégrale, ρ étant la densité linéique de la corde. On peut évidemment écrire

$$\rho\Theta = \int \rho\Theta\delta(x - x_0)\, dx,$$

et par conséquent

$$\int T\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}\, dx = \int \rho\Theta\delta(x - x_0)\, dx.$$

D'où

$$T\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}=\rho\Theta\delta(x-x_0) \quad \text{ou} \quad a^2\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}=\Theta\delta(x-x_0),$$

où $a=\sqrt{T/\rho}$ est la vitesse de propagation des perturbations transversales le long de la corde.

24. Il est trop catégorique d'affirmer que la théorie classique est en désaccord total avec le fait que la capacité calorifique d'un corps dépend de la température. En effet, le théorème (15.5) ne se réduit à l'équipartition de l'énergie *potentielle* moyenne entre les degrés de liberté que si l'énergie potentielle du système est une *fonction quadratique des coordonnées*. S'il en est autrement, l'énergie potentielle moyenne revenant à un seul degré de liberté dépend de la température. Dans ce cas, la capacité calorifique d'un corps dépendra, elle aussi, de la température. Néanmoins, quel que soit le modèle classique du corps, cette dépendance est en désaccord avec les données expérimentales. Le désaccord entre théorie classique et expérience est particulièrement flagrant aux *basses températures*. L'expérience montre que lorsque la température tend vers zéro absolu, la capacité calorifique de tous les corps tend aussi vers zéro. Il s'avère que le principe de l'équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté n'est valable que dans un intervalle de température limité. Seule la théorie quantique résout correctement le problème de la capacité calorifique des corps.

25. Au § 27, il a été explicité que les fluctuations de volume ΔV d'un corps isotrope contenu dans un thermostat, à la température T, sont données par la formule

$$\overline{(\Delta V)^2_T}=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{1}$$

L'indice T indique comme d'habitude, que la dérivée $\partial V/\partial p$ est prise à une température constante du milieu ambiant (du thermostat). Si la substance contenue dans le volume V était adiabatiquement isolée, on devrait remplacer l'indice T par S (entropie constante):

$$\overline{(\Delta V)^2_S}=-kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S. \tag{2}$$

Les formules (1) et (2) expriment les fluctuations de volume d'une seule et même masse de substance se trouvant à l'état d'équilibre thermodynamique avec le milieu ambiant.

Considérons à présent les fluctuations de l'énergie E de cette même masse de substance. La valeur moyenne de l'énergie est donnée par la formule

$$\overline{E}=\frac{1}{Z}\int Ee^{-\alpha E}\,d\Gamma \tag{3}$$

où $\alpha=1/kT$, $d\Gamma$ est l'élément de volume de l'espace des phases occupé par cette masse de substance et Z l'intégrale statistique:

$$Z=\int e^{-\alpha E}\,d\Gamma. \tag{4}$$

En dérivant (4) par rapport au paramètre α, on obtient

$$\frac{dZ}{d\alpha}=-\int Ee^{-\alpha E}\,d\Gamma$$

et la formule (3) s'écrira

$$\overline{E}=-\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\alpha}. \tag{5}$$

D'où

$$\frac{d\overline{E}}{d\alpha}=-\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2}+\frac{1}{Z^2}\left(\frac{dZ}{d\alpha}\right)^2=-\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha}+(\overline{E})^2.$$

De façon analogue,

$$\overline{E^2}=\frac{1}{Z}\int E^2e^{-\alpha E}\,d\Gamma=\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2}.$$

En comparant ces deux dernières formules on trouve

$$\overline{(\Delta E)^2}=\overline{E^2}-(\overline{E})^2=-\frac{d\overline{E}}{d\alpha},$$

ou encore, en substituant le paramètre $\alpha = 1/kT$,

$$\overline{(\Delta E)^2}=kT^2\frac{d\overline{E}}{dT}. \tag{6}$$

On notera que le résultat obtenu s'applique directement aux systèmes quantiques, à cette différence près, qu'on doit remplacer, dans la démonstration, l'intégrale par la somme statistique.

Dans le cas d'un système macroscopique dont le volume est maintenu constant, $\overline{E}$ représente l'énergie interne du système et $d\overline{E}/dT$ sa capacité calorifique C_V à volume constant. On tire alors de la formule (6)

$$\overline{(\Delta E)^2_V}=kT^2C_V. \tag{7}$$

Les formules (6) et (7) ont été établies en considérant le volume V du système comme un paramètre extérieur et en admettant finalement que ce dernier était constant. Si l'on prend la pression p comme paramètre extérieur, ces raisonnements restent valables, à condition de remplacer l'énergie E par l'enthalpie $I = E + pV$. On obtient alors, au lieu de (6),

$$\overline{(\Delta I)^2_p}=kT^2\frac{dI}{dT}. \tag{8}$$

Or, pour p = const, la dérivée dI/dT est la capacité calorifique C_p du système à pression constante, et donc,

$$\overline{(\Delta I)^2_p} = kT^2C_p. \tag{9}$$

Appliquons maintenant la méthode thermodynamique du calcul des fluctuations, exposée ci-dessus, à toutes les grandeurs caractérisant les propriétés macroscopiques du système. Convenons de n'envisager que des corps isotropes, puisque alors, à l'état d'équilibre thermodynamique, toute grandeur thermodynamique est une fonction de deux autres grandeurs thermodynamiques que l'on peut prendre pour variables indépendantes. Bien que les grandeurs thermodynamiques des systèmes macroscopiques subissent des fluctuations, si ces systèmes sont petits, leurs états instantanés sont pratiquement des états d'équilibre qui peuvent, eux aussi, être caractérisés par deux variables indépendantes. Le problème se ramène donc au calcul des fluctuations thermiques des deux variables indépendantes. On devra indiquer, dans le résultat final, donnant la valeur du carré moyen des fluctuations d'une certaine grandeur, laquelle des variables indépendantes caractérisant l'état du système est maintenue constante. Dans le cas contraire, le résultat du calcul sera indéterminé, et donc dénué de sens.

Considérons quelques exemples d'application de cette méthode au calcul des fluctuations de différentes grandeurs physiques.

Commençons par les fluctuations de température, en supposant que le système macroscopique considéré est en contact thermique avec un thermostat. En considérant que la température du système est une fonction des variables indépendantes V et E, on a

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E dV + \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V dE.$$

Puisque V et E sont indépendantes l'un de l'autre, on a $\overline{\Delta V \Delta E} = 0$ et par suite,

$$\overline{\Delta T^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \overline{(\Delta V)^2} + \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)^2 \overline{(\Delta E)^2}.$$

A volume constant, la dérivée $(\partial E/\partial T)_V$ représente la capacité calorifique C_V du système. D'après la formule (7), on obtient alors

$$\overline{(\Delta T)^2_V} = \frac{1}{C_V^2}\,\overline{(\Delta E)^2_V} = \frac{kT^2}{C_V}. \tag{10}$$

Calculons à présent les fluctuations de l'entropie S du système. Prenons V et E pour variables indépendantes. En raisonnant comme dans l'exemple précédent, on écrira

$$\overline{\Delta V\,\Delta E} = 0, \quad \overline{(\Delta S)^2_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \overline{(\Delta E)^2_V}.$$

Comme $\partial S/\partial E = 1/T$, on obtient, compte tenu de (7):

$$\overline{(\Delta S)^2_V} = kC_V, \tag{11}$$

Si l'on avait pris p et I pour variables indépendantes, on aurait obtenu

$$\overline{(\Delta S)^2_p} = kC_p. \tag{12}$$

Pour calculer les fluctuations de la pression p, on prendra V et T pour variables indépendantes. On a alors

$$\overline{\Delta V\,\Delta T} = 0, \quad \overline{(\Delta p)^2_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \overline{(\Delta V)^2_T}$$

ou, en vertu de la formule (1),

$$\overline{(\Delta p)^2_T} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{13}$$

En prenant p et S pour variables indépendantes et en utilisant la relation $(\partial p/\partial V)_S/(\partial p/\partial T)_T = \gamma = C_p/C_V$, on aurait obtenu

$$\overline{(\Delta p)^2_S} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{14}$$

Calculons enfin les fluctuations de la densité ρ de la substance contenue dans le volume V. Le problème se réduit à une transformation de la formule (1). Remarquons tout d'abord que la quantité $V\,\partial p/\partial V$ ne dépend pas du volume V. On peut donc remplacer dans cette expression V par le volume massique v. On aura alors

$$\overline{(\Delta V)^2_T} = \frac{VkT}{v\,(\partial p/\partial v)}.$$

Comme la masse $V\rho$ de la substance contenue dans le volume V reste constante, $V\Delta\rho + \rho\Delta V = 0$. Il s'ensuit que $(\Delta\rho)^2 = (\rho/V)^2 (\Delta V)^2$, d'où

$$V\,\overline{(\Delta\rho)^2_T} = -\frac{\rho^2 kT}{v\,(\partial p/\partial v)_T}. \tag{15}$$

Plus le volume V est petit, plus grandes sont les fluctuations relatives de la densité.

Les résultats établis dans cette note seront utilisés dans l'étude de la diffusion de la lumière dans les liquides (voir la note 28).

26. La constante a n'est pas arbitraire et doit satisfaire à certaines conditions énoncées par l'auteur au cours de la démonstration. On commence par déterminer la grandeur Ψ_Ξ à partir de l'équation

$$\int \exp\left(\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right) dX = 1. \tag{1}$$

Cette grandeur dépend généralement de a: $\Psi_\Xi = \Psi_\Xi(a)$. Ensuite, on détermine a à partir de l'équation

$$\xi = \int \Xi(X) \exp\left(\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right) dX, \tag{2}$$

où ξ est considéré comme connu. Il en découle que les définitions de l'énergie libre des états hors d'équilibre données au § 37 ne sont valables que si l'équation (2) possède des solutions, ce qui revient à dire que les quantités Ψ_Ξ et a sont définies par le système des équations (1) et (2). Il faut donc que ces équations soient *compatibles*, ce qui nécessite une analyse mathématique plus poussée.

27. On doit remarquer que la théorie approximative exposée n'est valable que pour les cristaux composés de particules dont l'état interne ne dépend pratiquement pas de la température. Dans ce cas, la structure interne des particules ne se répercutera pas sur la capacité calorifique. Dans la plupart des cas, à cette condition satisfont les cristaux composés d'atomes ou d'ions pour lesquels la distance entre le niveau fondamental et le premier niveau excité est grande devant kT. Il existe cependant des atomes et des ions dont les niveaux énergétiques inférieurs sont très rapprochés. Par exemple, dans les cristaux de sulfate de gadolinium, le niveau inférieur de l'ion gadolinium se compose de huit sous-niveaux dont les distances de séparation correspondent, dans l'échelle de température, à une température caractéristique égale à 1,6 K. A très basse température ($T \approx 7$ K), on voit apparaître une capacité calorifique supplémentaire due à l'excitation des sous-niveaux indiqués. A très basses températures, la capacité calorifique du réseau est très petite devant cette capacité calorifique supplémentaire. Pour $T = 1{,}6$ K, la capacité calorifique du cristal est près de 500 fois supérieure à celle du réseau cristallin. Pour des températures encore plus basses, la capacité calorifique tend naturellement vers zéro.

Dans le cas de cristaux composés de molécules complexes, une capacité calorifique liée au mouvement thermique des atomes ou des groupements d'atomes à l'intérieur de la molécule peut se manifester. On peut considérer en première approximation que les vibrations des molécules du réseau n'affectent pas leur état interne. Dans ce cas, on peut représenter la capacité calorifique du cristal sous la forme

$$C = C_{\text{rés}} + C_{\text{int}}.$$

Dans certains cas, la contribution du mouvement intérieur à la capacité calorifique peut être assez importante. Par exemple, la capacité calorifique liée aux vibrations internes dans les molécules de benzène représente, à $T \approx 150$ K, près de 20 % de la capacité calorifique du réseau et atteint 80 % de cette dernière à $T \approx 270$ K. Voir aussi fin du § 42.

28. Le problème de la *structure* fine des raies de diffusion de la lumière selon Rayleigh, que l'auteur aborde à la fin du § 41, y est traité de façon trop schématique. L'auteur parle de la diffusion de la lumière dans les cristaux, alors que ses résultats se rapportent, si l'on fait abstraction d'un détail important, à la diffusion de la lumière dans les corps isotropes, les liquides par exemple.

La structure fine des raies de la diffusion de Rayleigh de la lumière a été prédite presque simultanément par L. I. Mandelstam et L. Brillouin. Ces savants ont montré que, par suite de la diffusion de la lumière par les ondes thermiques acoustiques, les raies spectrales de la lumière diffusée doivent éclater en *deux composantes*, comme le dit très justement M. A. Léontovitch dans ce livre. L. I. Mandelstam et G. S. Landsberg tentèrent de déceler cet effet au cours d'expériences sur la diffusion de la lumière dans le quartz. Cependant, le pouvoir de résolution de leurs instruments spectraux ne permit pas d'étudier quantitativement cet effet, dont ils ne purent constater que l'existence. De plus, ces expériences les conduisirent à la découverte de la *diffusion combinatoire de la lumière* (*diffusion Raman*). On comprend bien que toute leur attention fut reportée sur cet effet. Sur leur suggestion, c'est E. F. Gross qui entreprit l'étude de la structure fine des raies de diffusion de la lumière selon Rayleigh.

Gross décela l'effet dans la lumière diffusée par des liquides, ce qui était inattendu, vu que d'après la théorie hydrodynamique, l'absorption d'un son par un liquide est proportionnelle au *carré* de la fréquence acoustique ω. Si cette théorie était parfaitement correcte, les ondes acoustiques de hautes fréquences, correspondant aux vibrations thermiques, ne pourraient pas se propager dans les liquides. La découverte de la structure fine des raies de la diffusion de Rayleigh dans les liquides incita Mandelstam et Léontovitch à élaborer la *théorie moléculaire de relaxation de la viscosité des liquides* et la théorie de l'absorption du son, fondée sur cette dernière.

Dans ses expériences sur la diffusion de la lumière par les liquides, Gross observa, en plus des deux raies déplacées, une composante *non déplacée*. L'origine de cette dernière fut expliquée par L. D. Landau et Placek. En exprimant le volume massique v d'un liquide en fonction de la pression et de l'entropie, on peut écrire

$$\delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s \delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \delta s. \tag{1}$$

Cette expression montre qu'il existe deux types de fluctuations du volume massique : certaines sont déterminées par les *fluctuations de pression* à entropie constante, d'autres, par les *fluctuations d'entropie* à pression constante. Les fluctuations du premier type se propagent sous forme d'ondes acoustiques et déterminent l'apparition, dans la lumière diffusée, des composantes déplacées ; les hétérogénéités dues aux fluctuations du second type sont éliminées par *conduction thermique* et se propagent donc à une vitesse notablement plus petite ; ce sont ces hétérogénéités qui sont à l'origine de la composante non déplacée.

Les processus de diffusion de la lumière par les fluctuations de pression et d'entropie *ne sont pas cohérents*. Par conséquent, les intensités intégrales de la composante non déplacée I_ν et des composantes déplacées $I_{\nu-\omega}$, $I_{\nu+\omega}$ sont liées par la relation

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = \frac{(\partial v/\partial s)_p^2\,\overline{(\Delta s)^2}}{(\partial v/\partial p)_s\,\overline{(\Delta p)^2}} = -\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s,$$

où ont été utilisées les expressions (12) et (14) de la note 25 du rédacteur, ainsi que la formule $c_p = T\,(\partial s/\partial T)_p$, la lettre minuscule s désignant l'entropie massique. Comme la différentielle de l'enthalpie massique $di = T\,ds + v\,dp$ est une différentielle totale, $(\partial T/\partial p)_s = (\partial v/\partial s)_p$. Il en résulte que

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

ou, en vertu de l'identité $(\partial T/\partial v)_s (\partial v/\partial s)_T (\partial s/\partial T)_v = -1$,

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{(\partial v/\partial T)_p (\partial s/\partial v)_T}{(\partial s/\partial T)_v}.$$

En exprimant l'entropie massique s en fonction de T et v, on a

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

On trouve finalement

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = \frac{(\partial s/\partial T)_p - (\partial s/\partial T)_v}{(\partial s/\partial T)_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v}. \qquad (2)$$

C'est la formule qui fut établie par Landau et Plaček.

Dans les corps solides amorphes, les ondes acoustiques peuvent être longitudinales et transversales. Les vitesses de propagation de ces dernières sont différentes. Par conséquent, dans la lumière diffusée, une raie spectrale doit éclater en cinq composantes: *une composante non déplacée* et *deux paires de composantes déplacées*, l'une provenant de la diffusion par les ondes acoustiques *longitudinales*, l'autre, de la diffusion par les ondes *transversales*.

V. V. Vladimirski indiqua que, dans les cristaux, une raie de lumière non polarisée doit éclater, dans le cas général, en 25 composantes: *une composante non déplacée* et *24 composantes déplacées*. Ceci tient au fait que, dans un cristal, une onde acoustique longitudinale et deux ondes acoustiques transversales se propagent suivant chaque direction. Dans cette même direction peuvent également se propager deux ondes lumineuses polarisées dans des plans perpendiculaires. Chacune de ces ondes lumineuses, lorsqu'elle est réfléchie par les ondes acoustiques se propageant dans le sens correspondant, éclate, à son tour, en deux ondes. C'est ainsi qu'on voit apparaître, dans la lumière diffusée, 24 composantes déplacées. Cependant, du fait de la faible anisotropie de tous les cristaux étudiés, ces 24 composantes forment six groupes de quatre raies et ne peuvent être résolues par les appareils spectraux. On n'observe donc que six composantes déplacées.

29. Le phénomène de la diffusion combinatoire fut découvert, en 1928, presque simultanément par L. I. Mandelstam et G. S. Landsberg, à Moscou, et par les physiciens indiens Raman et Krishnan, à Calcutta. Mandelstam et Landsberg observèrent nettement ce phénomène dans des cristaux et l'interprétèrent correctement le 21 février 1928. Raman fit savoir qu'il observa pour la première fois une raie de diffusion combinatoire (dans un liquide) le 28 février 1928, mais ne sut pas expliquer ce phénomène. Néanmoins, il envoya aussitôt une note à une revue scientifique, tandis que Mandelstam et Landsberg voulurent approfondir la connaissance de ce phénomène, avant de le faire connaître. Leur article parut un peu plus tard que la note de Raman. C'est pour cela que ce phénomène est couramment appelé « effet Raman ».

30. Le fait que l'énergie libre est proportionnelle au nombre de particules contenues dans le système ne nécessite pas d'analyse mathématique. Il est implicitement contenu dans le principe général de la théorie quantique qui a renoncé à individualiser les particules identiques. De ce fait dans la théorie quantique, le *paradoxe de Gibbs* ne se manifeste pas. Dans la théorie classique, deux états qui diffèrent l'un de l'autre par la permutation de particules identiques, sont considérés, à l'échelle microscopique, comme deux états distincts du système, alors qu'à l'échelle macroscopique, ils sont exactement les mêmes. C'est ce qui donne naissance au paradoxe de Gibbs. Dans la théorie quantique, la permutation de particules identiques *ne fait pas apparaître un nouvel état à*

l'échelle microscopique. C'est ainsi que la diffusion mutuelle de deux gaz identiques n'engendre aucun nouvel état à l'échelle microscopique. Le paradoxe de Gibbs ne se manifeste donc pas.

31. En dérivant la relation

$$\varphi(t) = \varphi(t_1) + \varphi(t - t_1)$$

par rapport à t, pour t_1 constant, on trouve $\varphi'(t) = \varphi'(t - t_1)$. Comme t_1 est arbitraire, la dérivée $\varphi'(t)$ ne dépend pas de t. C'est donc une quantité constante. La formule (53.1) découle. La constante D a le sens de *coefficient de diffusion*, puisqu'on trouverait la même expression pour le carré moyen du déplacement $\overline{x^2}$, en résolvant l'équation de diffusion correspondante avec un coefficient de diffusion D.

INDEX DES NOMS

Abraham-Becker 347
Afanassieva-Ehrenfest 48, 60
Andronov 381, 391
Avogadro 210, 223, 255

Bernstein 179, 258
Birkhoff 196
Bloch 301, 349
Bohr 328, 347 349
Boltzmann 94, 95, 113, 207, 210, 213, 214, 216, 229, 246, 265 à 267, 270, 274, 276, 278, 281, 325, 326, 341, 355
Born 240, 308, 321 à 323
Bose 326, 327, 332, 335, 340 à 342, 364, 366
Boyle 69, 70
Bragg 320
Brillouin 391, 421
Brown 367

Carathéodory 6, 10, 47, 56, 57
Carnot 46, 71, 73
Cauchy 361
Clapeyron 46, 96, 121 à 143, 210, 216, 246, 254
Clausius 60, 61, 73, 121 à 123, 143
Cohn 261
Courant 236, 283, 300, 361, 380, 390, 393
Curie 84, 120, 142, 144, 145, 148

Darwin 361
Debye 308, 316, 318, 323
Dewar 18, 19
Dulong 226 à 228, 308, 318, 327

Ehrenfest 143, 216
Einstein 5, 266, 279, 326, 327, 332, 335, 336, 341, 364, 366, 367, 373,374, 378 à 386, 388 à 390, 393,395, 396
Euler 284, 357

Faraday 86
Fermi 12, 326, 327, 335, 343, 345, 346, 350, 354 à 356, 364, 366
Fokker 374, 378 à 386, 388, 393, 395, 396
Fowler 240, 361
Frank 386
Franz 327

Gauss 254, 415, 416
Gay-Lussac 69
Gibbs 5, 66, 87, 152, 179, 198, 202, 294, 389, 413, 422
Ginsburg 147
Gnédenko 179, 258, 375
Göppert-Mayer 240, 308, 321
Green 284, 286 à 289
Gross 421

Hamilton 24, 25, 169, 170, 172, 173, 175, 176, 179, 183, 190, 194, 205, 209, 217, 233, 239, 252, 271, 293, 294, 296, 310, 324, 325, 328, 330 à 332, 336, 409, 413
Helmholtz 66, 87, 294
Hermite 299, 300
Hertz 261
Herzfeld 216, 246, 373
Hilbert 236, 283, 300, 361, 380, 390, 393
Hooke 51, 67

Jacobi 191
Jeans 237, 238, 325
Joule 36, 43, 45, 46, 63, 69, 80, 81, 96, 99, 101, 130

Kahn 240
Kapitsa 80, 81
Karman 308
Kelvin 59, 61, 63, 68 à 70, 73, 75
Khintchine 12, 196, 202

Kibel 373
Kirchhoff 88, 89, 93, 113
Kogan 10
Kolmogorov 179, 377, 378, 380, 384, 391
Kotchine 373
Krishnan 422
Kroutkov 202

Lagrange 150, 250, 251, 284
Lamb 389
Landau 129, 144, 290, 324, 349, 421, 422
Landsberg 421, 422
Langevin 347
Laplace 212, 258, 411
Lébédev 94
Lifchitz E. 129, 144, 290, 324
Liouville 173 à 179, 194
Lissajous 195
Lorentz 202, 334, 349, 373

Mandelstam 5, 288, 421, 422
Mariotte 69, 70
Markov 258, 374 à 377, 398, 401
Maxwell 211, 213, 214, 233, 255, 341, 355, 356
Mayer 36, 39
Mieses 258, 375, 399
Mises 181
Muntz 276

Nernst 163, 308, 316
Neumann 196, 226, 227
Newton 43

Ornstein 281, 287, 288
Ostrogradski 415, 416

Pauli 305, 327, 328, 330, 332, 334, 335, 337, 341, 344, 347, 350, 354
Perrin 367
Petit 226 à 228, 308, 318, 327
Pfaff 10
Plaček 421, 422
Planck 94, 113, 239, 292, 296, 297, 308, 309, 324 à 327, 373
Poisson 39, 77, 257
Pontriaguine 381, 391

Raman 323, 422
Rayleigh 237, 238, 325, 421
Raynolds 369
Regnault 226, 227
Rieman 361
Rozé 373

Schiller 57
Schrödinger 295, 328 à 330, 337, 339
Sémentchenko 149
Sivoukhine 7, 41
Smirnov 30
Smoluchowski 266, 279, 281, 367, 368, 377, 395
Stefan 94, 95, 113, 229, 325
Stépanov 53
Stiltjels 371
Stokes 373

Tamm 145, 261
Taylor 385
Tchebychev 299, 300, 401
Thomson 43, 45, 80, 81, 99, 130, 139
Tyndall 403

Van der Walls 63, 68, 76, 130, 131, 243 à 246
Van Löwen 349
Vladimirski 422

Weiss 148
Whittaker 179
Wiedemann 327
Wien 229, 230, 327
Wilson 138, 140, 141
Witt 391

Young 77, 85, 312, 314

Zernike 281, 287, 288

INDEX DES MATIÈRES

Aimantation spontanée 144

Branche des fréquences de Born 322
— — de Debye (acoustique) 322

Capacité calorifique 34, 74, 96
— —, théorie classique 223 à 226
— —, théorie quantique 301, 307, 310
Cas mixte 293
— pur 293
Catalyseurs 157
Catastrophe de Rayleigh-Jeans 238
Chaînes de Markov 374
Chaleur de transition 120
Chambre de Wilson 138 à 140
Cinétique statistique 166
Coagulation des colloïdes 395
Coefficient adiabatique de temperature 76
— de diffusion 373, 423
— de dilatation volumétrique 75
— de frottement 369, 373
— de Joule-Thomson 130
Collectif 181
Compressibilité isotherme 75
Condensation des gouttes chargées 138
— — non chargées 136
Condition de Bragg 320
Constante d'Avogadro 210
— de Boltzmann 116, 207, 210
— d'équilibre chimique 159
— de Faraday 86
— de Planck 292
Constituant 116, 149
Cycle de Carnot 71

Dégénérescence 330, 343
Densité en phase 183
Deuxième principe de la thermodynamique 46
Diffusion de la lumière 247, 260 à 265, 278 à 281
— — combinatoire 323
— —, dépolarisation 280
— — au point critique 279
— —, structure fine 421
— — par la surface du liquide 279
Distribution canonique 202, 291
— —, module 202
— —, théorème de Gibbs 202
— de Gauss 254, 268
— de Maxwell-Boltzmann 213
— microcanonique 188, 195

Effet Joule-Thomson 43, 45, 80
— —, méthode d'abaissement de la température 82
— piézoélectrique 52
— — inverse 53
— Raman 323
— thermique de la polarisation 78
— — de la réaction 86, 162
Egalité de Clausius 61
Elément galvanique 85
Energie 19
— interne 21
— libre 50, 65, 152
— — d'un état hors d'équilibre 106, 109, 270 à 274
— — d'un gaz non parfait 239
— liée 56
— au point zéro 298, 344
— superficielle 131
— thermique 25
Enthalpie 37
— libre 98
Entropie 59, 60, 109
—, accroissement 101
— des états hors d'équilibre 102
Equation (s) de l'adiabatique de Poisson 39

Equation de Clapeyron 46
— de Clapeyron-Clausius 121
— d'Ehrenfest 143
— d'Einstein-Fokker 379, 385
— d'état 36
— de Gibbs-Helmholtz 66, 294
— de Hamilton 169
— de Helmholtz 87
— intégrale de Smoluchowski 377
— de Van der Waals 245
— — réduite 63, 131
Equilibre chimique dans un mélange de gaz 156
— d'un mélange de gaz soumis à l'action d'un champ de forces 155
— des phases 116, 120, 122
— statistique 184
— thermodynamique 26, 27, 110, 184
— — métastable 112
— —stable 112
Espace des phases 171
Espérance mathématique 188
Etat critique 126

Facteur d'absorption 90
— d'émission 89
— intégrant 53
Fluctuations 27, 113, 167, 203, 247, 281 à 286, 417 à 420
— du nombre de particules 255
— — —, cas de Laplace 258
— — —, cas de Poisson 257
Fonction(s) aléatoires 369
— caractéristiques 96
— de Hamilton 24, 169
— thermodynamiques 46, 142
— — et équilibre 204
Forces de dispersion 244
— de répulsion 242
— de valence 242
— de Van der Waals 243
Formule barométrique 215
— de Bloch 301
— de Landau et Plaček 422
— de Mayer 36
— de Planck pour l'oscillateur 297
— — pour le rayonnement 325
— de Rayleigh-Jeans 238, 325
— de Stokes 373
— — pour la rotation de la bille 389
— de J.J. Thomson 139
— de Wien 325, 327
Fréquence d'apparition d'un événement 181

Germes 133, 138

Indépendance statistique 180
Intégrale d'énergie 170
— d'états (statistique) 208
Isolation adiabatique 18

Limite de sensibilité du galvanomètre 252
— — du thermomètre à gaz 255
Liquide sous-refroidi 123
— surchauffé 123
Loi (s) d'action de masse 159
— de la conservation de l'énergie 19, 22
— des cubes de Debye 316
— de Curie 84
— de Curie-Weiss 148
— de déplacement de Wien 229
— de distribution des vitesses de Maxwell 211
— de Hooke 51
— de Joule 36, 46
— de Kirchhoff 88
— de Neumann-Regnault 226
— de Stefan-Boltzmann 95, 229, 325
— de Wiedemann-Franz 327

Machine de Kapitsa 80
Magnétostriction 84
Mécanique statistique 166
Méthode de col 361
— magnétique d'abaissement de la température 82
Mort thermique 114
Mouvement brownien 367
— —, formules d'Einstein 373
— — rotatoire 387
— — —, formule d'Einstein 389, 390
Moyenne statistique 188
Multiplicité de l'état 336

Nombre de Raynolds 369
— de vibrations normales 236, 237

Opalescence critique 130, 247, 279
Opérateur 292
— de Hamilton 293
— statistique 293
Orthohydrogène 306
Oscillateur harmonique 170

Paradoxe de Gibbs 155, 423
Parahydrogène 306
Paramagnétisme du gaz électronique 347, 349
Paramètres intérieurs 14, 26, 184
— extérieurs 14, 26, 184

Perpetuum mobile de première espèce 19
— — de seconde espèce 46
Phase (chim.) 116
— sous-refroidie 123
— (en statistique) 171
— surchauffée 123
Point critique 124, 247
— de Curie 120, 144
— figuratif 171
— de phase 171
— triple 123
Potentiel chimique 150
— thermodynamique 98, 119, 145
— —, surface 123
Premier principe de la thermodynamique 22
Pression lumineuse 94
Principe d'antisymétrie des fonctions d'onde 328, 331
— de Boltzmann 265 à 277
— de Nernst 163
— de Pauli 328, 331, 334
Probabilité 179, 198
—, densité de 182
— limite ou stationnaire 377
— de passage 375
—, théorème d'addition 180
Processus aléatoire 377
Proposition fondamentale de la statistique classique 188

Quantité de chaleur 22

Rayon d'action des forces moléculaires 131
— critique de la goutte 136, 137
Rayonnement d'équilibre 88
— —, densité d'énergie 89
— —, intensité 89
Règle de Dulong et Petit 226
— des phases 152
Rest-strahlen 323

Somme d'états 296
— statistique 296
Spin 334
Statistique de Bose-Einstein 335
— — — pour un gaz parfait 364
— — — pour le rayonnement 341
— de Fermi 335
— — pour un gaz dégénéré 343
— — — parfait 350
Stratification adiabatique 40
Susceptibilité magnétique du gaz électronique 347, 350
Symbole de Dirac 189
Système (s) contenu dans un thermostat 198
— ergodiques 193, 196
— thermiquement homogènes 27, 46, 103
— — non homogènes 106

Température 28, 31, 207
— absolue (de Kelvin) 59, 63
— caractéristique (de Debye) 317
— critique 124
— électronique 33
— d'inversion 130
— ionique 33
Tension superficielle 131, 132
Théorème de Carnot 72
— de l'équipartition de l'énergie 218, 415
— Liouville 173
— pseudoergodique 399
Théorie de relaxation de la viscosité 421
Thermodynamique phénoménologique 13
— statistique 13, 166, 184
Trajectoire de phase 171
Transformation(s) adiabatique 19, 23
— de Joule-Thomson 43, 45
— de phase 118
— — — du premier ordre 120, 121
— — du second ordre 120, 142, 324
— quasi statique 33
— réversible 34
— —, équation fondamentale 54
Travail 16

Vapeur saturante 120, 122
— sursaturée 123, 138
Vecteur de Hertz 261
Vibrations d'une chaîne unidimensionnelle de particules 310
Vitesse de phase 171
— la plus probable 212
— quadratique moyenne 212
— du son dans un gaz 42
Volume de phase 178, 410

TABLE DES MATIÈRES

Notes du rédacteur 5
Avant-propos de l'auteur à l'« Introduction à la thermodynamique » . 9
Avant-propos de l'auteur à la « Physique statistique » 11

Première partie

INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE

Avant-propos 13

Chapitre premier. PRINCIPALES NOTIONS ET PROPOSITIONS DE LA THERMODYNAMIQUE 14

§ 1. Etat d'un système physique et grandeurs qui le caractérisent (14). § 2. Travail effectué par le système (15). § 3. Isolation adiabatique et transformation adiabatique (18). § 4. Loi de la conservation de l'énergie pour un système adiabatiquement isolé (19). § 5. Applications de la loi de la conservation de l'énergie aux problèmes généraux de la thermodynamique (premier principe de la thermodynamique). Quantité de chaleur reçue par un système (22). § 6. Equilibre thermodynamique (26). § 7. La température (28). § 8. Transformations quasi statiques (réversibles) (33). § 9. Capacité calorifique (34). § 10. La pression considérée comme un paramètre extérieur et l'enthalpie (37). § 11. Dilatation ou compression adiabatique réversible d'un corps (38). § 12. Application du premier principe à l'écoulement stationnaire d'un gaz ou d'un liquide. Transformation de Joule-Thomson (43). § 13. Deuxième principe de la thermodynamique. Enoncé du principe fondamental (46).

Chapitre 2. THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS QUASI STATIQUES (RÉVERSIBLES) ET DES ÉTATS D'ÉQUILIBRE 49

§ 14. Transformations isothermes réversibles. Energie libre d'un système (49). § 15. Théorèmes mathématiques relatifs au facteur intégrant des formes linéaires aux différentielles totales (53). § 16. Equation fondamentale de la thermodynamique des transformations réversibles (54). § 17. L'entropie. Egalité de Clausius. Conséquences tirées de l'équation fondamentale de la thermodynamique des transformations réversibles pour les états d'équi-

libre (60). § 18. Formules générales concernant l'énergie libre (65). § 19. Echelle de température thermodynamique absolue (68). § 20. Le cycle de Carnot (71). § 21. Conséquences du second principe concernant les transformations réversibles de dilatation et d'échauffement d'un gaz ou d'un liquide (74). § 22. Relation entre l'effet Joule-Thomson et l'équation d'état. Utilisation de cet effet pour le refroidissement des gaz (80). § 23. Méthode magnétique d'abaissement de la température (82). § 24. Etude thermodynamique de l'élément galvanique (85). § 25. Rayonnement d'équilibre. Lois de Kirchhoff (88). § 26. Loi de Stefan-Boltzmann pour le rayonnement d'équilibre (94). § 27. Les fonctions caractéristiques (96).

Chapitre 3. ÉTATS HORS D'ÉQUILIBRE. LES CONDITIONS D'ÉQUILIBRE ET LEURS APPLICATIONS 100

§ 28. Accroissement d'entropie dans une transformation adiabatique irréversible assurant le passage d'un état d'équilibre à un autre (100). § 29. Définition de l'entropie des états hors d'équilibre (102). § 30. Définition de l'énergie libre d'un état hors d'équilibre (106). § 31. Variation d'entropie dans les transformations irréversibles (107). § 32. Variation de l'énergie libre dans les transformations irréversibles (109). § 33. Conditions d'équilibre d'un système (110). § 34. Quelques précisions concernant l'interprétation physique des lois de la thermodynamique (113). § 35. Notion de phase. Condition de stabilité d'un système monophasé (116). § 36. Les transformations de phase (118). § 37. Transformations de phase du premier ordre. Equation de Clapeyron-Clausius (121). § 38. Trois phases en équilibre (122). § 39. Surface du potentiel thermodynamique (123). § 40. Point critique (124). § 41. Energie et tension superficielles (131). § 42. Rôle que joue la tension superficielle dans la formation d'une nouvelle phase. Les germes (133). § 43. Condensation des gouttes portant une charge électrique (138). § 44. Transitions de phase du second ordre. Le point de Curie des ferromagnétiques (142). § 45. Equilibre dans les systèmes formés de plusieurs phases de composition variable. La règle des phases (149). § 46. Energie libre d'un mélange de gaz parfaits (152). § 47. Equilibre d'un mélange de gaz parfaits soumis à l'action d'un champ de forces extérieures (155). § 48. Equilibre chimique dans un mélange de gaz parfaits (156).

Deuxième partie

PHYSIQUE STATISTIQUE

Introduction 166

Chapitre premier. QUELQUES THÉORÈMES DE LA MÉCANIQUE ET SIGNIFICATION DE LA NOTION DE PROBABILITÉ 169

§ 1. Les équations de Hamilton. Espace des phases (169). § 2. Théorème de Liouville (173). § 3. Notion de probabilité; approche formelle et approche physique (179). § 4. Ensembles de systèmes (182).

Chapitre 2. FONDEMENTS DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE CLASSIQUE 184

§ 5. Equilibre thermodynamique. Paramètres extérieurs et intérieurs (184). § 6. L'équilibre thermodynamique considéré du point de vue moléculaire (186). § 7. Proposition fondamentale de la statistique classique. La distribution microcanonique (187). § 8. Justification de la statistique classique fondée sur la mécanique classique (190). § 9. Sur la signification de la notion de probabilité utilisée pour justifier la statistique fondée sur la mécanique classique (197). § 10. Système contenu dans un thermostat. Théorème de Gibbs sur la distribution canonique (198). § 11. Fonctions et égalités thermodynamiques (204). § 12. Application de la statistique classique à l'étude d'un gaz parfait monoatomique (209). § 13. Distribution de Maxwell-Boltzmann pour les systèmes à énergie additive (213). § 14. La pression considérée comme paramètre extérieur (216). § 15. Théorème de l'équipartition de l'énergie cinétique entre les degrés de liberté (218). § 16. Valeurs moyennes des produits des coordonnées d'un système exécutant de petites vibrations (220). § 17. Application de la statistique classique à l'étude de la capacité calorifique des gaz (222). § 18. Capacité calorifique des corps solides (226). § 19. Application de la statistique classique au rayonnement (229). § 20. Vibrations normales des systèmes continus (231). § 21. Distribution de l'énergie dans le spectre du rayonnement l'équilibre. Formule de Rayleigh-Jeans (237). § 22. Energie libre d'un gaz raréfié, compte tenu de l'interaction mutuelle de ses particules (239). § 23. Les forces d'interaction des molécules. Equation d'état d'un gaz non parfait (242).

Chapitre 3. THÉORIE DES FLUCTUATIONS 247

§ 24. Introduction (247). § 25. Limite de sensibilité des appareils de mesure déterminée par les fluctuations (248). § 26. Influence des fluctuations sur la limite de sensibilité du galvanomètre (249). § 27. Fluctuations du volume occupé par un gaz ou un liquide. Limite de sensibilité du thermomètre à gaz (253). § 28. Fluctuations de la densité et du nombre de particules dans les systèmes à particules indépendantes (gaz, solutions) (255). § 29. Diffusion moléculaire de la lumière (260). § 30. Le principe de Boltzmann (265). § 31. Déduction du principe de Boltzmann pour un système en thermostat (270). § 32. Fluctuations de la densité et diffusion de la lumière dans les liquides et les gaz réels (278). § 33. Calcul des fluctuations des randeurs considérées en fonction de la position spatiale (281). § 34. Application à la théorie de la diffusion de la lumière (286).

Chapitre 4. FONDEMENTS DE LA STATISTIQUE QUANTIQUE ET EXEMPLES D'APPLICATIONS SIMPLES 290

§ 35. Principes généraux de la statistique quantique des états d'équilibre (290). § 36. Fonctions thermodynamiques (294). § 37. Application de la statistique quantique à l'étude de l'oscillateur. Formule de Planck de l'énergie moyenne d'un oscillateur (296). § 38. Capacité calorifique des gaz biatomiques (301). § 39. Théorie de la capacité calorifique des corps solides (307). § 40. Vibrations d'une chaîne unidimensionnelle de particules liées par des forces élastiques (310). § 41. Théorie de la capacité calorifique des corps solides (suite) (314). § 42. Cristaux ayant une maille élémentaire de structure compliquée (320). § 43. Le rayonnement d'équilibre et la formule de Planck (324).

Chapitre 5. APPLICATION DES PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA THÉORIE QUANTIQUE DE PLUSIEURS PARTICULES. LES STATISTIQUES DE BOSE-EINSTEIN ET DE FERMI 326

§ 44. Nature des difficultés qui déterminèrent l'élaboration des statistiques de Bose et de Fermi (326). § 45. Principes de symétrie et d'antisymétrie (principe de Pauli) et leur énoncé en mécanique ondulatoire dans le cas simple de deux particules (327). § 46. Principe de Pauli et principe de symétrie en mécanique ondulatoire d'un système formé par un grand nombre de particules identiques (332). § 47. Etats quantiques possibles d'une particule contenue dans un récipient (338). § 48. Application de la statistique de Bose au gaz photonique (340). § 49. Statistique de Fermi appliquée au cas d'un gaz « dégénéré » (343). § 50. Paramagnétisme du gaz électronique et propriétés paramagnétiques des métaux alcalins (347). § 51. La statistique de Fermi. Cas général (350). § 52. Gaz parfait régi par la statistique de Bose-Einstein (364).

Chapitre 6. LE MOUVEMENT BROWNIEN. QUELQUES QUESTIONS GÉNÉRALES DE LA CINÉTIQUE STATISTIQUE 367

§ 53. Le mouvement brownien (367). § 54. Méthodes générales de la théorie statistique de l'évolution temporelle des processus. Chaînes de Markov. Equation d'Einstein-Fokker (374). § 55. Exemples d'application de l'équation d'Einstein-Fokker (382). § 56. Equation d'Einstein-Fokker pour le cas de plusieurs paramètres et ses applications (384). § 57. Le mouvement brownien rotatoire (387). § 58. Problèmes d'accès aux frontières. Application au calcul du nombre de chocs que subit une particule brownienne (391). § 59. Application à la théorie de la coagulation des colloïdes (395). § 60. Les moyennes temporelles pour les processus aléatoires considérés comme des chaînes de Markov (398).

Notes du rédacteur 402
Index des noms 424
Index des matières 426

Imprimé en Union Soviétique